

## 明 細 書

## ウェットエッチングされた絶縁体及び電子回路部品

## 技術分野

本発明は、無機物層（主として金属層）と絶縁層を含む、積層体において絶縁層のエッチングに適した積層体に関し、さらに該積層体をエッチングしてえられる電子回路部品、特にハードディスクドライブ用サスペンションに関する。

## 発明の背景

近年、半導体技術の飛躍的な発展により半導体パッケージの小型化、多ピン化、ファインピッチ化、電子部品の極小化などが急速に進み、いわゆる高密度実装の時代に突入した。それに伴い、プリント配線基板も片側配線から両面配線へ、さらに多層化、薄型化が進められている（岩田、原園、電子材料、35（10），53（1996））。

そのような配線・回路を形成する際のパターン形成方法には、金属層－絶縁層－金属層という層構成における基板上の金属層を塩化第二鉄のような酸性溶液でエッチングし、配線を形成した後、層間の導通をとるために、プラズマエッチング、レーザーエッチング等のドライ状態や、ヒドラジン等のウェット状態で絶縁層を所望の形に除去し（特開平6－164084号公報）、めっきや導電ペースト等で配線間をつなぐ方法がある。また、別のパターン形成方法には、感光性ポリイミド（特開平4－168441号公報）などを用いて絶縁層を所望の形に設けた後に、その空隙にめっきで配線を形成する方法（エレクトロニクス実装学会第7回研究討論会予稿集 1999年発行）などがある。

近年の電気製品のダウンサイジングの流れにより、金属層－高分子絶縁体層それぞれの薄膜化が進んでおり、それぞれ100 $\mu$ m以下の膜厚で用いられることが多い。このように薄膜で配線を作製した際、金属層－高分子絶縁体層の熱膨張係数の差により、配線に反りを生じてしまう。

このような基板の反り $\sigma$ は、絶縁層および導体層の熱的性質がわかれば、次式

により算出できる（宮明，三木，日東技報，35（3），1，（1997））。

$$\sigma = \frac{31E_1E_2}{2h(E_1^2 + 14E_1E_2 + E_2^2)} \Delta\alpha\Delta T$$

ここで、

E 1：金属の弾性率

E 2：絶縁層の弾性率

$\Delta\alpha$ ：金属－絶縁層間の熱膨張係数の差

$\Delta T$ ：温度差

h：膜厚 1：配線長

この式により、配線の反りを低減させる方法として、

1．絶縁層の弾性率を低減する方法

2．絶縁層と金属配線層の熱膨張率差を低減する方法

の2種が考えられる。

配線を形成する方法において、第1金属層－絶縁層－第2金属層という構成からなる積層体における金属層をエッチングして配線を形成するために用いられる積層体に、積層体の反りを低減する為、金属層と絶縁層との熱膨張率を同じにする必要がある。そのために、このような積層体の絶縁層として低膨張性のポリイミドを用いることが提案されている（USP 4, 543, 295、特開昭55-18426号公報、特開昭52-25267号公報）。

しかし、低膨張性のポリイミドは一般に熱可塑性ではないため、金属層との接着性に乏しく、実用に耐えうるような密着力を得るのは困難である。そこで、金属層に対して密着性が良好な熱可塑性のポリイミド系樹脂やエポキシ樹脂を、金属層と低膨張性ポリイミドの絶縁層（コア層）の間に接着性絶縁層として用いることが知られている（特開平7-58428号公報）。

該熱可塑性樹脂は一般に熱膨張率が大きく、金属と積層すると反りの発生の原因となる。そこで、金属と熱膨張率が近い低膨張性のコア絶縁層の厚みを、接着

層の厚みより厚くすることで積層体全体として反りが表面に現れないようにしている。接着性絶縁層は薄ければ薄いほど反りに対してはいいが、薄すぎると接着性が損なわれる。また少なくとも、コア層の上下の接着層を合わせた厚みがコア層の厚みの半分以下であれば、反りが出ずらい。そのため、市販の電子回路部品用に加工される積層体は、接着性絶縁層の厚みの和がコア絶縁層の厚みの半分以下になっている場合が多く、密着性を保てる最低限の膜厚で形成されていることが理想とされている（特開平01-245587）。

現在、パーソナルコンピュータの生産量の急激な伸びに伴い、それに組み込まれているハードディスクドライブもまた生産量が増大している。ハードディスクドライブにおける、磁気を読み取るヘッドを支持しているサスペンションといわれる部品は、ステンレスの板ばねに、銅配線を接続するものから、小型化への対応のためステンレスの板ばねに直接銅配線が形成されているワイヤレスサスペンションといわれるものへと主製品が移り変わりつつある。

該ワイヤレスサスペンションは、第1金属層－接着性絶縁層－コア絶縁層－接着性絶縁層－第2金属層からなる積層体を用いて作製されているものが主流である。該積層体は、例えば、第1金属層を銅の合金箔、第2金属層をステンレス箔とし、絶縁層を、コア絶縁層と該コア絶縁層の両面に積層された接着性絶縁層としたものが挙げられる。該積層体を用いたワイヤレスサスペンションは、高速で回転するディスク上をスキャンすることから細かな振動が加わる部材であるため、配線の密着強度は非常に重要である。したがって、該積層体を用いたワイヤレスサスペンションは、厳しいスペックが求められている。

また、ハードディスクドライブは情報を記録する装置であるので、データの読み書きに対する高度な信頼性が要求され、そのためにはワイヤレスサスペンションから発生する塵などのごみ及びアウトガスを最大限に減らさなければならない。

該ワイヤレスサスペンションと呼ばれる部品は、主にメッキにより配線を形成するアディティブ法と、銅箔をエッチングすることで配線を形成するサブトラクティブ法の2種類の作製法がある。サブトラクティブ法の場合、絶縁層であるポリミドのパターニングを行うのに、専らドライプロセスによるプラズマエッチング法が用いられている。

また、一般に、電子部品に用いられる前記の3層材等の積層体は、基板の反りを防ぐため導電性無機物層と絶縁層との熱膨張率を同じにするために、低膨張性の絶縁層、特に、低膨張性ポリイミドを含ませることが多い。絶縁層に、低膨張性ポリイミドのみを用いた積層体は、低膨張性ポリイミドとして東レーデュボン株式会社製のカプトン（商品名）、宇部興産株式会社製のユービレックス（商品名）、鐘淵化学工業株式会社製のアビカル（商品名）等のポリイミドフィルムを用いており、これらは低膨張性ポリイミドフィルムの表面にスパッタリングや無電解めっき等で、金属層（主に銅）を形成し、その後、電解めっきによって導体層の厚さを大きくしたものがある（種類Ⅰの積層体という）。また、別の種類の積層体として、低膨張性ポリイミドの表面にポリイミド以外の接着剤（例えばエポキシ系接着剤）の層を形成してなる、ポリイミド以外の接着剤－低膨張性ポリイミド－ポリイミド以外の接着剤からなる3層構造の絶縁体を用い、熱圧着により導体箔を該絶縁層に接着した積層体がある（種類Ⅱの積層体という）。さらに別の種類の積層体として、低膨張性ポリイミドの表面に接着性ポリイミドの層を形成してなる、接着性ポリイミド－低膨張性ポリイミド－接着性ポリイミドからなる3層構造の絶縁体を用い、熱圧着により導体箔を該絶縁層に接着した積層体がある（種類Ⅲの積層体という）。

前記種類Ⅰの積層体は、絶縁層が単一組成のポリイミドよりなっているため、反りが生じにくく、また、金属層を薄くすることが可能であるので、細い配線を形成するのに有利であるという利点がある。前記種類Ⅱの積層体及び種類Ⅲの積層体は、導体層を熱圧着により形成するため、導体層を種々選択できる。たとえば、圧延銅箔やステンレス箔等を用いた積層体の作製が可能である。種類Ⅱの積層体は接着性が良好であり、また、種類Ⅲの積層体は接着層が耐熱性の良好なポリイミドであるため、耐熱性が良好であるという利点がある。また、両者は、金属層の厚さを大きくすることができるという利点もある。

ワイヤレスサスペンションは、バネ性を必要とするため、金属層としてステンレス箔が用いられることが多く、積層構造としては、例えば、銅箔－接着性ポリイミド－低膨張性ポリイミド－接着性ポリイミド－ステンレスが挙げられる。従来、ワイヤレスサスペンションは絶縁層のエッチング面積が大きいため、レーザ

ーではなく、同じドライプロセスであるプラズマエッチングにより絶縁層がパターニングされているものが主である。しかしながら、プラズマエッチングは、エッチングレートが小さいため、エッチングに要する時間が長く、しかもシート単位（枚葉）毎の生産であるため、生産性が悪く、また装置も高価なため生産コストが非常に高くなってしまいう欠点がある。

このような理由から、エッチングレートが大きく、したがって、生産性が高く装置コストも安くすることが可能なウェットプロセスにより、絶縁層のパターニングを行うことが望まれてきた。

さらに、多層基板の層間の導通をとるための穴をレーザーで開け、それを所望の形に金型で型抜きしていた、フレキシブルプリント基板や多層基板等の電子部品も、ウェットエッチング技術を用いることで、穴開けと型抜きの工程を同時に行え、しかも、金型では切り出せなかった微細な形状までも、形成が可能となることから、電子部品の各分野でもウェットプロセスで絶縁層のパターニングが望まれている。

前記種類IIの積層体については、エポキシ系接着剤が使用される場合は、耐溶剤性が高すぎて全くウェットエッチングできないという不都合がある。

前記種類IIIの積層体については、接着性ポリイミド層と低膨張性ポリイミド層のエッチング特性の違いが大きすぎるため、エッチングしたときの断面形状がきれいにならず、事実上ウェットエッチングにより電子部品を作製するのが困難である。

前記種類Iの積層体については、ウェットエッチングによる加工が一部行われている。しかしながら、導電性無機物層の形成がスパッタ等の処理であるため、ポリイミド表面に金属を高速で衝突させて行うので、金属が表層だけではなくポリイミド層の内部まで食い込むため、表層のポリイミドが若干変性してしまう。種類Iの積層体における、絶縁層と導電性無機物層との密着性は、導電性無機物層と絶縁層の化学結合や化学的相互作用によるものが主であるため、導電性無機物層と絶縁層との親和性が強くなっている。したがって、種類Iの積層体に対してウェットエッチングした場合には、導電性無機物層との界面の絶縁層において、変性している部分がエッチング残りとなる不良が発生し易いという問題がある。

一方、プレスで導電性無機物層と絶縁層を一体化させた積層体は、化学結合や化学的相互作用よりも導電性無機物層の表面の凹凸によるアンカー効果が密着力に対して大きく寄与しているため、エッチング残りが起きにくい。また、前記したように、プレスによる積層体の製造においては、導電性無機物層を選択する自由度が大きいため、これまでスパッタで導電性無機物層を形成したものでは、適用不可能であった製品まで作製することが可能となる。

ポリイミドは、一般に溶媒溶解性が乏しいことが多いが、ヒドラジンやアルカリの溶液により分解されるため、薬液によるポリイミドフィルムのウェットエッチングが、これまで種々検討されてきた。たとえば、特開昭50-4577号公報では、ヒドラジンとアンモニアを用いた配線構造体の製造方法が開示されている。また、特開昭58-103531号公報では、無機塩基性水溶液によるポリイミドフィルムのエッチング方法が開示されている。また、特開昭57-65727号公報では、脂肪族ジアミンによるポリイミドのエッチング方法が開示されている。その他に、現在開示されているポリイミドのウェットエッチング方法は、ヒドラジン・無機アルカリ・有機アルカリ・脂肪族アミン（ジアミン）・脂肪族アルコールを溶媒として、水や有機極性溶媒を、それぞれ混合させた薬液を用いたものとなっている（例えば、特開昭58-74041号公報、特開昭58-96632号公報、特開平3-101228号公報、特開平5-190610号公報、特開平5-202206号公報、特開平7-157560号公報）。

しかしながら、ポリイミドを分解する成分であるヒドラジンは、毒性が高いため、生産工程に用いるには適さないので、近年開示されている例は、無機塩基性水溶液にさまざまな添加剤を加えた系のエッチング溶液が多い。

これらの従来のポリイミドフィルムのウェットエッチングによりパターンニングを行う方法には、パターンマスクに金属を用いる方法（特開平5-283486号公報）、溶剤現像、溶剤剥離のネガ型液体レジストを用いる方法（特開平5-301981号公報）、溶剤現像、溶剤剥離のポジ型の液体レジストを用いる方法（特開昭51-27464号公報、特開昭53-49068号公報、特開昭53-49068号公報、特開昭57-65727号公報、特開昭58-74041号公報）がある。これら従来のポリイミドフィルムのウェットエッチングによ

りパターニングを行う方法は、絶縁層のパターニングに要する時間を短縮する効果はある。

また、ポリイミドを絶縁層として用いる積層体は、厚みが薄いことが多く、剛性が低いため、従来の剛直なガラスエポキシ基板等に比べハンドリング性が劣ると言う問題をかかえているため、プロセスを設計する上で大きな制約条件となっている。

### 発明の開示

#### 第1の発明

上述したように、厳しいスペックを満たす電子回路部品における低膨張性の絶縁層（コア絶縁層）と金属層との接着に用いられる接着性絶縁層は高度の絶縁信頼性を確保する必要性からポリイミド系樹脂が用いられている。ポリイミド系樹脂に接着性を持たせる為には、熱可塑性を与えるのが一般的ではあるが、熱可塑性を与えるような柔軟な構造をポリイミド骨格内に導入すると耐薬品性が強くなるものが多い。したがって、このような接着性を持たせたポリイミド樹脂はウェットプロセスにおけるエッチング適性が劣る傾向となり、コア絶縁層に比べてウェットプロセスでエッチングしにくいという理由から、プラズマやレーザーを用いたドライプロセスで絶縁層のエッチングを一括して行なっている。

ドライプロセスは被処理物に対して一般的に枚様毎の処理（枚様式）がなされるため、生産性が悪く、また装置も高価なため生産コストが非常に高くなってしまふ欠点がある。一方、ウェットプロセスは、長尺物に対して連続処理にてエッチングが可能であるため生産性が高く、装置コストも安いというメリットがある。しかしながら、ワイヤレスサスペンションにおいては、コア絶縁層はエッチングされやすいが、接着性絶縁層がエッチングされにくいため、接着性絶縁層が張り出したようになって残り、エッチング形状がきれいにならず、エッチングムラが発生し、ワイヤレスサスペンションの使用中に発塵するという問題がある。したがって、厳しいスペックが求められているワイヤレスサスペンション用の積層体に対してはウェットプロセスが実用化できる程度には実現していない。

そこで、第1の本発明は、第1無機物層－絶縁層－第2無機物層、又は、無機物層－絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として存在する絶縁体が、ウェッ

トエッチングが施されても、前記した不都合がなく、使用時に発塵が抑制された積層体における絶縁層としての絶縁体、さらに具体的には、該絶縁体が適用された電子回路部品、特に、ワイヤレスサスペンションを提供することを目的とする。

本発明者らは、第1無機物層－絶縁層－第2無機物層、又は、無機物層－絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として存在する絶縁体が、ウェットエッチングが施されても、ウェットエッチング端面にプラズマ処理を施せば、該端面が堅固になり、発塵が抑制されることを見出した。

即ち、本発明は、ウェットプロセスによってエッチング可能な、一層以上の絶縁ユニット層を積層した絶縁体が、ウェットエッチングされた後にプラズマ処理されてなることを特徴とする絶縁体である。

本発明の絶縁体の存在形態は、第1無機物層－絶縁層－第2無機物層、又は、無機物層－絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として主として存在するものであり、該無機物層の少なくとも一部が除去されて絶縁層が露出していることを特徴とする。

本発明の絶縁体は、電子回路部品、特に、ハードディスクドライブ用サスペンションの絶縁層として適用されることが有用である。

本発明において「ウェットプロセスによってエッチング可能な絶縁体」とは、ウェットエッチングした場合に良好なエッチング形状が得られる絶縁体を意味し、例えば、絶縁層が二層以上の絶縁ユニット層が積層されている絶縁体では、ウェットエッチング時の各層のエッチングレートの比が6：1～1：1、好ましくは4：1～1：1の範囲内にあるものをいい、この範囲内のエッチングレートを持つ各絶縁ユニット層を選択すれば、絶縁層が良好なエッチング形状となる。したがって、従来、厳しいスペックが求められているワイヤレスサスペンション用の積層体でもウェットエッチングが精度良く行えるので、ドライエッチングに比べて短時間のエッチングが可能な生産性のよいウェットエッチングの適用が可能になる。

本発明によるプラズマ処理された絶縁体の発塵が抑制されるメカニズムは次のように考えられる。絶縁層のウェットエッチングについて、アルカリ溶液でのポリイミド系樹脂のエッチングを例にとって説明する。ウェットプロセスは、水酸



化物イオンにより絶縁体におけるイミド結合その他の加水分解されやすい結合（例えばエステル結合等）を加水分解するものである。絶縁体がポリイミド樹脂である場合にはポリイミドが加水分解により低分子量化し、または、アミック酸となり溶解性が増しエッチング液に溶出する。

一方、ウエットプロセスによるパターニング後に、エッチング液に溶出しなかったもので長い分子鎖のうち部分的に分解されアミック酸となったり、エッチング液に溶出しないもので分子量が小さくなっているものが、パターンの端面に残存している可能性が高いと考えられる。これら、加水分解によって切断された部位は、活性が低く他の原子との反応はしにくい状態にある為、パターンの端面は、エッチング液にさらされていない部位に比べると、分子量が低く強度的にもろくなっていると考えられ、これが発塵の原因と考えられる。

このようなウエットエッチング処理されてもろくなったエッチング端面にプラズマ処理を施すと、エッチング端面が堅固に強化される。その理由は、前記加水分解により切断された原子は高活性な状態となり、周囲の原子と結合を形成するためにエッチング端面が強固になったものと考えられる。

このようなメカニズムにより、本発明のプラズマ処理された絶縁体は、部分的に脱落や剥離が起こりずらくなり、発塵が抑制される効果が生じたものと考えられる。

本発明において、プラズマ処理は、絶縁体の面に対してドライ状態で活性化処理するものであり、大量処理に適しているので有利である。なお、例えば、ドライ処理で活性化が可能なレーザー処理は、専ら点に対しての処理であり、大量処理には向かない。

## 第2の発明

第2の本発明は、第1無機物層－絶縁層－第2無機物層、又は、無機物層－絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として存在する絶縁体が、ウエットエッチングが施されても、前記した不都合がなく、使用時に発塵が抑制された積層体における絶縁層としての絶縁体、さらに具体的には、該絶縁体が適用された電子回路部品、特に、ワイヤレスサスペンションを提供することを目的とする。

本発明者らは、第 1 無機物層－絶縁層－第 2 無機物層、又は、無機物層－絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として存在する絶縁体が、ウェットエッチングが施されても、ウェットエッチング端面に熱処理を施せば、該端面が堅固になり、発塵が抑制されることを見出した。

即ち、本発明は、ウェットプロセスによってエッチング可能な、一層以上の絶縁ユニット層を積層した絶縁体が、ウェットエッチングされた後に熱処理されることを特徴とする絶縁体である。

本発明の絶縁体の存在形態は、第 1 無機物層－絶縁層－第 2 無機物層、又は、無機物層－絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として主として存在するものであり、該無機物層の少なくとも一部が除去されて絶縁層が露出していることを特徴とする。

本発明の絶縁体は、電子回路部品、特に、ハードディスクドライブ用サスペンションの絶縁層として適用されることが有用である。

本発明において「ウェットプロセスによってエッチング可能な絶縁体」とは、ウェットエッチングした場合に良好なエッチング形状が得られる絶縁体を意味し、例えば、絶縁層が二層以上の絶縁ユニット層が積層されている絶縁体では、ウェットエッチング時の各層のエッチングレートの比が 6 : 1 ～ 1 : 1、好ましくは 4 : 1 ～ 1 : 1 の範囲内にあるものをいい、この範囲内のエッチングレートを持つ各絶縁ユニット層を選択すれば、絶縁層が良好なエッチング形状となる。したがって、従来、厳しいスペックが求められているワイヤレスサスペンション用の積層体でもウェットエッチングが精度良く行えるので、ドライエッチングに比べて短時間のエッチングが可能な生産性のよいウェットエッチングの適用が可能になる。

本発明による熱処理された絶縁体の発塵が抑制されるメカニズムは次のように考えられる。絶縁層のウェットエッチングについて、アルカリ溶液でのポリイミド系樹脂のエッチングを例にとって説明する。ウェットプロセスは、水酸化物イオンにより絶縁体におけるイミド結合その他の加水分解されやすい結合（例えばエステル結合等）を加水分解するものである。絶縁体がポリイミド樹脂である場合にはポリイミドが加水分解により低分子量化し、または、アミック酸となり溶

解性が増しエッチング液に溶出する。

一方、ウエットプロセスによるパターニング後に、エッチング液に溶出しなかったもので長い分子鎖のうち部分的に分解されアミック酸となったり、エッチング液に溶出しないもので分子量が小さくなっているものが、パターンの端面に残存している可能性が高いと考えられる。これら、加水分解によって切断された部位は、活性が低く他の原子との反応はしにくい状態にある為、パターンの端面は、エッチング液にさらされていない部位に比べると、分子量が低く強度的にもろくなっていると考えられ、これが発塵の原因と考えられる。

このようなウエットエッチング処理されてもろくなったエッチング端面に熱処理を施すと、堅固に強化される。その理由は、前記加水分解により切断されて生成した低分子量化合物中の分子鎖のアミノ基、ジカルボキシル基及びアミック酸が熱により比較的反応しやすいので、加熱によりこれらの基が反応して分子鎖同士が結合し、エッチング端面が強固になったものと考えられる。

このようなメカニズムにより、本発明の熱処理された絶縁体は、部分的に脱落や剥離が起こりずらくなり、発塵が抑制される効果が生じる。

本発明において、熱処理は、絶縁体の面に対してドライ状態で活性化処理するものであり、大量処理に適しているので有利である。

### 第3の発明

第3の本発明は、第I無機物層－絶縁層－第2無機物層、又は、無機物層－絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として存在する絶縁体が、ウエットエッチングが施されても、前記した不都合がなく、使用時に発塵が抑制された積層体における絶縁層としての絶縁体、さらに具体的には、該絶縁体が適用された電子回路部品、特に、ワイヤレスサスペンションを提供することを目的とする。

本発明者らは、第I無機物層－絶縁層－第2無機物層、又は、無機物層－絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として存在する絶縁体が、ウエットエッチングが施されても、ウエットエッチング端面に脱水触媒による処理を施せば、該端面が堅固になり、発塵が抑制されることを見出した。

即ち、本発明は、ウエットプロセスによってエッチング可能な、一層以上の絶

縁ユニット層を積層した絶縁体が、ウエットエッチングされた後に脱水触媒による処理されてなることを特徴とする絶縁体である。

本発明の絶縁体の存在形態は、第1無機物層—絶縁層—第2無機物層、又は、無機物層—絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として主として存在するものであり、該無機物層の少なくとも一部が除去されて絶縁層が露出していることを特徴とする。

本発明の絶縁体は、電子回路部品、特に、ハードディスクドライブ用サスペンションの絶縁層として適用されることが有用である。

本発明において「ウエットプロセスによってエッチング可能な絶縁体」とは、ウエットエッチングした場合に良好なエッチング形状が得られる絶縁体を意味し、例えば、絶縁層が二層以上の絶縁ユニット層が積層されている絶縁体では、ウエットエッチング時の各層のエッチングレートの比が6 : 1 ~ 1 : 1、好ましくは4 : 1 ~ 1 : 1の範囲内にあるものをいい、この範囲内のエッチングレートを持つ各絶縁ユニット層を選択すれば、絶縁層が良好なエッチング形状となる。したがって、従来、厳しいスペックが求められているワイヤレスサスペンション用の積層体でもウエットエッチングが精度良く行えるので、ドライエッチングに比べて短時間のエッチングが可能な生産性のよいウエットエッチングの適用が可能になる。

本発明による脱水触媒により処理された絶縁体の発塵が抑制されるメカニズムは次のように考えられる。絶縁層のウエットエッチングについて、アルカリ溶液でのポリイミド系樹脂のエッチングを例にとって説明する。ウエットプロセスは、水酸化物イオンにより絶縁体におけるイミド結合その他の加水分解されやすい結合（例えばエステル結合等）を加水分解するものである。絶縁体がポリイミド樹脂である場合にはポリイミドが加水分解により低分子量化し、または、アミック酸となり溶解性が増しエッチング液に溶出する。

一方、ウエットプロセスによるパターンニング後に、エッチング液に溶出しなかったもので長い分子鎖のうち部分的に分解されアミック酸となったり、エッチング液に溶出しないもので分子量が小さくなっているものが、パターンの端面に残存している可能性が高いと考えられる。これら、加水分解によって切断された部

位は、活性が低く他の原子との反応はしにくい状態にある為、パターン端面は、エッチング液にさらされていない部位に比べると、分子量が低く強度的にもろくなっていると考えられ、これが発塵の原因と考えられる。

このようなウェットエッチング処理されてもろくなったエッチング端面に脱水触媒による処理を施すと、堅固に強化される。その理由は、前記加水分解により切断されて生成した低分子量化合物中の分子鎖のアミノ基、ジカルボキシル基及びアミク酸が脱水触媒により比較的反応しやすいので、脱水触媒によりこれらの基が反応して分子鎖同士が結合し、エッチング端面が強固になったものと考えられる。

このようなメカニズムにより、本発明の脱水触媒により処理された絶縁体は、部分的に脱落や剥離が起こりずらくなり、発塵が抑制される効果が生じる。

本発明において、脱水触媒による処理は、特別な装置を必要としないので装置コストが安く、大量処理に適しているので有利である。

#### 第4の発明

前述したような、金属層をパターンマスクとして用いてポリイミドをエッチングする方法は、金属層を最終的な絶縁層のパターン形状となるようにエッチングし、該エッチングされた金属層をパターンマスクとして絶縁層をエッチングした後、該金属層をさらに目的とする配線の形状にエッチングによりパターンニングし直す必要があった。即ち、この方法は金属のエッチング処理が合計2回必要であり、しかもポリイミドのエッチング時にエッチング液が金属に触れるため、金属層の劣化の原因となっていた。

また、溶剤現像・剥離タイプの液体レジストを用いてレジストパターンを作製する場合には、現像液及び剥離液に有機溶媒が必要であるので、環境への負荷が大きく、廃液処理費用も必要であった。その上に、溶剤現像・剥離タイプの液体レジストを用いる場合は、均一な厚さの塗布膜を安定的に作成するのは次の理由から困難であった。即ち、ハードディスクドライブ用サスペンション等の電子部品では、剛性の低い基板に液体レジストを塗布、乾燥して製造することになり、均一な厚みの塗布膜を作製することは困難であった。ハードディスクドライブ用

サスペンション等の電子部品には高精度のパターニングが要求されるが、塗布によりレジスト膜を製造する場合には、塗布膜を精度よく一定厚みにするには塗布・乾燥工程における非常に厳密な管理を必要としていた。

基本的に塩基性水溶液現像・塩基性水溶液剥離が可能なレジストは、無機塩基性水溶液を含有しているポリイミドエッチング液を用いると、エッチング液のアルカリ成分により基板である積層体から剥離してしまうことが確認されていたため、このようなレジストを使用して、積層体のエッチングを行い電子部品を製造することを実現することは困難と思われていた。

また、現在開示されているポリイミドのウエットエッチング技術は、ポリイミド層が1層からなる絶縁層を含む積層体を用いたものが主であり、ポリイミド層が複数層積層されている積層体を、ウエットエッチングにより加工した例の報告はわずかしかない（特開平6-164084号公報）。これは、ポリイミドが複数層積層されていると各層のエッチング特性が異なるため、ウエットエッチングにより良好な断面形状が得られないという問題があるためである。

ハードディスク用のサスペンションは、バネ材のステンレスが必須要素であるため、両面に接着性樹脂層を設けた低膨張性ポリイミドフィルムを導体箔とステンレス箔の間に挟み、圧着することで作製した積層体や、ステンレス箔上にポリイミド層が複数層積層されており、さらに熱圧着により導体層を形成された積層体を用いて製造される。そのため、上記の各問題に直面し、ウエットエッチングによりポリイミド層をパターニングしサスペンションを作製することは、実現していなかった。

そこで第4の本発明は、導電性無機物層－絶縁層－導電性無機物層からなる積層体、又は導電性無機物層－絶縁層からなる積層体の絶縁層をウエットエッチングにより電子部品を製造するのに、低コストで、廃棄処理に問題のある有機溶剤を使用することがなく、しかも前記した従来技術の問題点を解消する製造方法を提供することを目的とする。

本発明の付随的な目的は、導電性無機物層の劣化を防ぐために導電性無機物層のエッチングが1回で可能となる製造方法を実現し、レジストの現像・剥離に使用する薬液に環境への負荷が大きい有機溶媒を用いることなく、1層単層構造又

は2層以上の絶縁ユニット層の積層構造の絶縁層にもレジストを用いたウエットエッチングが適用できる電子部品の製造方法を提供する。

さらに本発明の付随的な目的は、ウエットエッチング後の断面形状が良好でエッチング精度の良い積層体となる電子部品の製造方法を提供し、該製造方法により得られた電子部品、及びハードディスク用サスペンションを提供する。

さらに本発明の付随的な目的は、ドライフィルムレジストを用いた、水溶液、特に、塩基性水溶液での現像、塩基性水溶液での剥離の処理工程による前記積層体のウエットエッチングを可能にすることである。

さらに本発明の付随的な目的は、ドライフィルムレジストを用いた塩基性水溶液現像、塩基性水溶液剥離の処理工程による前記積層体のウエットエッチングをシート単位（枚葉）毎の加工でも実現することである。

#### 第4の発明

前記したような、金属層をパターンマスクとして用いてポリイミドをエッチングする方法は、金属層を最終的な絶縁層のパターン形状となるようにエッチングし、該エッチングされた金属層をパターンマスクとして絶縁層をエッチングした後、該金属層をさらに目的とする配線の形状にエッチングによりパターンニングし直す必要があった。即ち、この方法は金属のエッチング処理が合計2回必要であり、しかもポリイミドのエッチング時にエッチング液が金属に触れるため、金属層の劣化の原因となっていた。

また、溶剤現像・剥離タイプの液体レジストを用いてレジストパターンを作製する場合には、現像液及び剥離液に有機溶媒が必要であるので、環境への負荷が大きく、廃液処理費用も必要であった。その上に、溶剤現像・剥離タイプの液体レジストを用いる場合は、均一な厚さの塗布膜を安定的に作成するのは次の理由から困難であった。即ち、ハードディスクドライブ用サスペンション等の電子部品では、剛性の無い基板に液体レジストを塗布、乾燥して製造することになり、均一な厚みの塗布膜を作製することは困難であった。ハードディスクドライブ用サスペンション等の電子部品には高精度のパターンニングが要求されるが、塗布によりレジスト膜を製造する場合には、塗布膜を精度よく一定厚みにするには塗布

これらの状況から、アルカリ水溶液で現像・剥離が行えるレジストによる絶縁層のウェットエッチングが実現されることが生産上望まれている。

基本的にアルカリ現像・アルカリ剥離が可能なレジストは、無機アルカリを含有しているポリイミドエッチング液を用いると、エッチング液のアルカリ成分により基板である積層体から剥離してしまうことが確認されていたため、このようなレジストを使用して、積層体のエッチングを行い電子部品を製造することを実現することは従来困難と思われていた。

塩基性（アルカリ）薬液によるポリイミドウェットエッチングをドライフィルムレジストを用いて行うことは、電子部品を製造する上で非常に有利であると考えられるが、現在、絶縁層としてポリイミド層の塩基性（アルカリ）薬液によるウェットエッチングに適用可能なドライフィルムレジストは知られていない。また、従来の積層体がウェットエッチングに要する時間が、長い、または、良好な形状にエッチングできないと言う問題を抱えていたため、このようなドライフィルムレジストの選定、適用が難しい、または、適用する意味がないということから、詳細な検討が行われていないという背景がある。

そこで第5の発明は、導電性無機物層—絶縁層—導電性無機物層からなる積層体、又は導電性無機物層—絶縁層からなる積層体をウエットエッチングにより電子部品を製造するのに適し、しかも前記した従来技術の問題点を解消することができるドライフィルムレジストを用いた電子部品の製造方法、該製造方法により得られた電子部品自体、及びハードディスク用サスペンションを提供することを目的とする。

さらに本発明の付随的な目的は、アルカリ現像、アルカリ剥離の処理工程による前記積層体のウェットエッチングを可能にするドライフィルムレジストを用いた電子部品の製造方法、該製造方法により得られた電子部品自体、及びハードディスク用サスペンションを提供することである。

また、本発明の付随的な目的は、導電性無機物層の劣化を防ぐために導電性無



機物層のエッチングが1回で可能となる電子部品の製造方法を実現し、レジストの現像・剥離に使用する薬液に環境への負荷が大きい有機溶媒を用いることなく、単層構造又は2層以上の絶縁ユニット層の積層構造の絶縁層に対してもウェットエッチング適用可能にするドライフィルムレジストを用いた電子部品の製造方法、該製造方法により得られた電子部品自体、及びハードディスク用サスペンションを提供することである。

さらに本発明の付随的な目的は、ウェットエッチング後の断面形状が良好でエッチング精度の良い積層体である電子部品の製造方法、該製造方法により得られた電子部品自体、及びハードディスク用サスペンションを提供することである。

前記した問題点を解決する本発明のドライフィルムレジストを用いた電子部品の製造方法は、導電性無機物層－絶縁層－導電性無機物層からなる積層体、又は導電性無機物層－絶縁層からなる積層体にドライフィルムをラミネートしてウェットエッチングにより電子部品の製造する方法であって、該積層体の絶縁層はウェットエッチングによってパターン形成が可能であり、該絶縁層は1層以上であり、適用するドライフィルムの厚さが該積層体における1層の導電性無機物層の厚さの1.1倍以上であり、かつ、70℃に保たれたエッチング液に被エッチング物が浸漬されたとき、ドライフィルムレジストパターンの保持時間が1分以上であることを特徴とする。

上記ドライフィルムレジストがアルカリ水溶液により現像可能であり、且つアルカリ水溶液で剥離可能であることが好ましい態様である。このようなアルカリ水溶液による現像及びアルカリ水溶液での剥離行うことにより、使用済み有機溶剤の処理の問題がない利点がある。

本発明者等は、種々のドライフィルムレジストの各種エッチング液に対する耐性を調査した結果、アルカリ現像・アルカリ剥離タイプのドライフィルムレジストについてエッチング条件・ドライフィルムレジストを以下のようにして適正化すれば、ドライフィルムレジストの材質によっては、エッチング液に対する耐性を持つことを見出した。また、アルカリ現像・アルカリ剥離以外の、乳酸現像、乳酸剥離タイプのドライフィルムレジストについても、同様に耐性を有することを見出した。

即ち、ドライフィルムのウェットエッチング耐性を積層体に付与するためには、導電性無機物層のパターニングが行われた積層体に対してドライフィルムレジストを真空プレスにより減圧下でラミネートし、得られたドライフィルムレジストのラミネート体に対してウェットエッチングすることが望ましい。ドライフィルムレジストを減圧下で積層体に対して面プレスを行うことにより、ラミネート後の反りの問題が解決される。

一般的にドライフィルムレジストの積層体とのラミネート後の反りの発生は次のようにして起こる。通常、電子部品の製造に用いられる積層体、即ち、導電性無機物層－絶縁層－導電性無機物層からなる積層体、又は導電性無機物層－絶縁層からなる積層体は、高度の平坦性を追求し減圧下、熱圧着により作製されているためロール状に巻き取った長尺物ではなく枚葉毎のシート形態となっている。該積層体における絶縁層のパターンを形成するのに、ロールラミネータにより、金属のパターニングが終わった基板にドライフィルムレジストをラミネートすると、積層体自体が薄く剛性に乏しいために、積層体が反ってしまう。このような積層体の反りは、レジストに対する露光時のマスクとアライメントのずれが大きくなるという問題が生じていた。

該積層体の絶縁層のパターンを高精度に再現するためには、絶縁層のウェットエッチングは、現行のドライプロセスであるプラズマエッチングに比べて、パターニングの寸法精度が良好であることも特徴であるため、このようなアライメントのずれは大問題であり、この問題の解決はウェットエッチングプロセスを確立する上で非常に重要である。

したがって、本発明はドライフィルムレジストを減圧下で面プレスを行うことにより、ラミネート後の反りの問題が解決している。しかし、通常のドライフィルムレジストを用いると面プレスの場合は、絶縁層上に導電性無機物層の配線が形成されているため、該導電性無機物層の配線が凹凸となっているので、その凹部又は凸部の淵の箇所において、ドライフィルムレジストの間に気泡が内包されてしまうことがあるという問題がある。

また、上記のような場合に気泡の内包を緩和するためには、ドライフィルムレジストの表面の少なくとも片面に、微細な凹凸が形成されていることが望ましい。

該微細な凹凸はエンボス加工によって施すことができる。表面に凹凸が形成されたドライフィルムレジストを、該凹凸が導電性無機物層の凹凸側（即ち配線側）に向くようにラミネートすることにより気泡の発生を抑制できる。即ち、凹凸により、気泡の逃げ場が生まれ、気泡を抱き込むことを防げる。

また、上記のようなエッチング耐性を積層体に付与するためには、ドライフィルムレジストのラミネート体に露光、現像してパターンニングした後、絶縁層のエッチャントに対するドライフィルムレジストの耐性を向上させる処理として、紫外線照射処理、加熱処理、及び紫外線照射処理と加熱処理の組合せから選ばれた処理を行うことが望ましい。しかし、それほどアライメント精度の要求されていない製品については常圧下で公知のラミネート手法を用いラミネートを行って差し支えない。

また、上記のようなエッチング耐性を積層体に付与するためには、ドライフィルムレジストの厚さが、原料とする積層体の1層の導電性無機物層の厚さの1.1～5倍であることが望ましく、かつウエットエッチング処理される絶縁層の厚さと同等以上であることが望ましい。このとき前記無機物層の厚さとは、絶縁層のエッチングを行う際に、絶縁層上に設けられた無機物層の厚さのうち最大のものをいう。

また、上記のようなエッチング耐性を積層体に付与するためには、絶縁層のウエットエッチング時の温度が10℃以上120℃以下であることが望ましい。

また、上記のようなエッチング耐性を積層体に付与するためには、ウエットエッチングする際に用いるエッチング液のpHが8より大きいことが望ましい。

アルカリ水溶液で現像と剥離が行えるドライフィルムレジストは、現在、最も汎用的であるため安価であり、品種も多く選択の幅が広い、また、現像・剥離の工程に用いる装置も数多く市販されているために、入手が容易であり、価格も安価である。また、無機物のアルカリ水溶液の場合は、廃液の処理も容易であることから、溶剤現像・溶剤剥離タイプの液体レジストを用いる場合に比べ、プロセス全体にかかるコストを大幅に低減できる。

本発明のドライフィルムが適用される積層体は、ウエットエッチング後の積層体の断面形状が良好でエッチング精度の良い積層体となるので、特に、ハードデ

本発明の絶縁体は、耐熱性及び絶縁性が優れるという観点から、絶縁体を構成する絶縁ユニット層の少なくとも一層がポリイミド樹脂であることが好ましく、さらに好ましくは全てがポリイミド樹脂であることが望ましいが、耐熱性や絶縁性を有する樹脂、或いは該樹脂に無機材料が添加されたものであれば特に限定さ

れず、樹脂中のイミド結合の有無によらない。

本発明の絶縁体は、導電性を示す無機物層（主として金属層）と積層されて、電子回路部品、特に、ハードディスクドライブ用サスペンションに好適に利用できる。したがって、該電子回路部品の反り防止の観点から、絶縁体は低膨張性の絶縁体、特にポリイミド樹脂の層を有することが好ましく、その熱膨張率は積層される無機物とほぼ同等の値であることが反り防止に好ましい。この場合の低膨張性とは、熱膨張率が30ppm以下の物質のことをいう。さらに好ましくは、本発明の絶縁体を構成する少なくとも1つの絶縁ユニット層の線熱膨張率と前記無機物層の線熱膨張率との差異が15ppm以内であることが望ましい。該線熱膨張率を持つ樹脂には、例えば、低膨張性ポリイミドが好ましく用いられる。

本発明の絶縁体において、接着性絶縁層として用いられる樹脂には、好ましくは被着体との密着力が100g/cm以上の接着性ポリイミドが挙げられるが、同様な接着性、及び耐熱性や絶縁性が良好な樹脂であれば特に限定されず、イミド結合の有無によらない。本発明の絶縁体における接着性絶縁層には主に熱可塑性ポリイミドが用いられるが特に限定されない。また、本発明の絶縁体は被着体との接着性の相性により発現する密着力が異なる場合があるので、被着体の種類が異なる場合や、被着体と接着されてなる積層体に要求される特性に応じて、接着性ポリイミドを適宜選択する必要がある。したがって、絶縁層の表裏面にそれぞれ種類の異なった無機物層が積層される場合には、無機物層における各無機物層に接する各接着性絶縁層の材料として必ずしも同一の組成の接着性ポリイミドを用いる必要はない。

本発明の絶縁体の各絶縁ユニット層は、実用上問題ない範囲の強度を保てれば、どのような分子量でも良い。特に、重量平均分子量が、その分子構造にもよるが一般に6000以上500000以下が好ましい。特に好ましくは8000以上100000以下である。分子量が500000以上であると、均一な塗膜を得難く、6000以下では成膜性が悪く均一な接着性の塗膜が得られにくい。なおこの分子量の範囲は、もともと高分子の樹脂を用いて絶縁体を構成した場合の分子量の範囲を規定するものであり、低分子材料を用いて層を形成し、その後、熱処理等によって高分子量化させるような手段で作製された絶縁体に関しては、適

用されない。

また、本発明の絶縁体は溶液の状態で塗布により成形されてもよいし、別な方法、例えば、独立したフィルム形態のものを用いてもよい。さらに、前駆体やその誘導体の状態で成形後に処理を行うことにより所望の化学構造にしてもよい。

本発明の絶縁体が、電子回路部品に適用される場合には、該電子回路部品の積層材料の層構成は、第1無機物層－絶縁層－第2無機物層、又は、無機物層－絶縁層からなり、本発明の絶縁体は該積層体の絶縁層として主として存在する。その積層体の製造方法は無機物に直接、絶縁体となる材料の溶液を1層以上塗布・積層することにより絶縁層を成形し、さらにもう一方の無機物を積層後、熱圧着することにより作製する方法（キャスト法）でも、予め用意されたコア絶縁フィルムに接着性絶縁層を形成し、その上下に無機物を積層し熱圧着して作製する方法（フィルム法）または、接着性絶縁層をフィルム上に形成後、蒸着やスパッタ・めっき等で無機物層を形成する方法等、最終的な積層体の層構成さえ同じであれば、その作製方法は特に限定するものではない。

本発明の絶縁体が存在する積層体における、無機物層の無機物とは広く有機物ではないものを指し、たとえば、金属や金属酸化物、単結晶シリコンやそれを加工した半導体製品等が挙げられる。特に、本発明の絶縁体がハードディスクドライブ用サスペンションに適用される場合には、バネとしての特性が必要なことからステンレス等の高弾性な金属と配線となる銅箔や合金銅箔との積層が好ましい。

基本的には本発明の絶縁体は積層体におけるウエットエッチングされた絶縁層に関するものであり、積層体としたときにいかなる無機物と積層されていようとも、使用時に発塵が抑制された、積層体における絶縁層であれば、無機物の種類は特に限定されない。

本発明の絶縁体のウエットエッチングは、無機物層と積層体を形成した後に、ウエットエッチングを行っても良いし、積層前にウエットエッチングを行っても良い。本発明のウエットエッチングされた絶縁体には次のような態様が挙げられる。

① 絶縁フィルムの両面に対して、配線を形成した基板となる無機物層を接着した後、絶縁フィルムのウエットエッチングを行う。

② 無機物層の基板上に配線を形成した後に、絶縁フィルムを接着し、その後、絶縁フィルム表面上に無機物層を貼り付け、無機物層と絶縁フィルムをウエットエッチングする。

③ 予めウエットエッチングした絶縁フィルムを無機物層へ貼り付ける。

本発明におけるウェットエッチングは、絶縁体がポリイミドである場合には、通常、pH 7.0を超えるエッチング液で行われる。

用いるエッチング液としては、ポリイミドをウエットエッチングする場合を例にとると特開平10-97081号公報に開示されるようなアルカリ-アミン系エッチング液等が挙げられ、好適に利用できるが、特に限定されない。具体的には、アルカリ性の水溶液であることが望ましく、好ましくはpHが9以上、さらに好ましくは11以上の塩基性薬液を用いることがよい。また、有機系のアルカリでもよいし無機系のアルカリでもよく、更にその2種の混合形でもよい。

本発明者らはワイヤレスサスペンション用等の高精密度電子回路部品用の第1金属層—絶縁層—第2金属層、又は、金属層—絶縁層からなる層構成の積層体における、絶縁層を構成するコア絶縁層と接着性絶縁層各1層の厚みの最大比が4 : 1であるところに着目し、コア絶縁層のエッチングレートの1/4のエッチングレートを持つ接着性絶縁層であれば、同じ時間でエッチングされる為、良好な形状を得られると仮説を立て、実験によりこれを証明した。絶縁層を構成する各絶縁ユニット層のエッチングレートの大きいものと小さいものの比が、6 : 1乃至1 : 1の範囲内、好ましくは4 : 1 ~ 1 : 1の範囲内であれば、ウェットプロセスにおいても絶縁層全体のエッチングが均一に進行しエッチング形状の良好なものが得られる。

ウエットエッチングを行う温度は実質的に何度でも良く、エッチャントがエッチャントとして性能を発揮する温度であればよい。特にエッチャントが水溶液であれば、0℃～110℃の間が好ましく、温度が低いと一般にエッチングレートが遅くなるため、また、温度が高いと沸騰したりして作業性が良くないので、30℃～90℃の範囲であるのがより好ましい。さらに好ましくは成分の蒸発等によるエッチャント組成の変化を押さえ、且つ、エッチング時間を短縮させるために、50℃～90℃でウエットエッチングを行うのが良い。

本発明の絶縁体に適用されるプラズマ処理には低温プラズマが使用される。該プラズマ処理は、プラズマ系中の活性ラジカルによる化学反応、及び電界中で加速された正イオンのエネルギー及び熱を利用する処理である。本発明で利用できるプラズマ処理装置としては平行平板型R I E装置によるプラズマ処理が挙げられる。プラズマ処理装置の設定条件としては、圧力0.1～100Pa、高周波電源として40kHz～13.56MHz、プロセスガスとしては、ポリフルオロカーボン、無機ハロゲン、炭化水素、希ガス、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等のガスを単体、もしくは混合ガスを用い、処理時間としては、装置構成、処理面積、処理条件等によるが、0.01秒以上且つ30分以内程度である。

### 電子回路部品

電子回路部品の形成は、一般的には以下の方法で行うことができる。

回路を形成したい側の積層体（第1無機物層－絶縁層－第2無機物層、又は、無機物層－絶縁層）の導電性無機物層表面に感光性樹脂層を塗布又はラミネートによって形成する。形成された感光性樹脂層上に、所望のパターンの像が描かれたマスクを密着させ感光性樹脂が感度を持つ波長の電磁波を照射する。所定の現像液でポジ型感光性樹脂であれば感光部を、ネガ型感光性樹脂であれば未露光部を溶出させ、所望の回路の像を無機物層上に形成する。この状態のものを塩化第二鉄水溶液のような金属を溶解させる溶液に浸漬又は、溶液を基板に噴霧することで露出している金属を溶出させた後に、所定の剥離液で感光性樹脂を剥離し回路とする。次いで、該金属表面に形成した回路上に同様にして所望のパターンの像が描かれたマスクを密着させウエットプロセスで絶縁層をパターンニングする。次いで、パターンニングされた絶縁層に対して、プラズマ処理を行う。

本発明の積層体が適用できる電子回路部品には、例えば、フレキシブルプリント基板等の配線盤、CSP（チップスケールパッケージ）等の半導体関連部品、トナージェットプリンタのノズル等のデバイス、特に、ハードディスクドライブ用サスペンションが挙げられる。

### 第2の発明

第2の本発明におけるウエットエッチング可能な絶縁体は、一層以上の絶縁ユ



ニット層を積層してなる絶縁体であり、ウェットエッチング後のエッチング端面に対する熱処理による端面補強効果は、絶縁体が単層でも二層以上の積層体からなるものでも同様である。

本発明の絶縁体が電気回路部品に適用される場合には、その絶縁体の層構成は、接着性絶縁層－コア絶縁層－接着性絶縁層からなる積層構造が好ましい。本発明の絶縁体が表裏面に接着性絶縁層を計2層有し、内部に低膨張率のコア絶縁層を有するものであるならば、接着性絶縁層の厚みはコア絶縁層の $1/4$ の厚みであることが反りの発生を抑制するので望ましい。

本発明の絶縁体の構成単位である絶縁ユニット層は、通常、有機材料を用いて作製される。しかしながら、絶縁体を構成する絶縁ユニット層のうち少なくとも一つの絶縁ユニット層に無機材料が配合されていてもよい。該無機材料には、例えば、コロイダルシリカ、ガラス繊維、その他の無機フィラーが挙げられる。

本発明の絶縁体は、耐熱性及び絶縁性が優れるという観点から、絶縁体を構成する絶縁ユニット層の少なくとも一層がポリイミド樹脂であることが好ましく、さらに好ましくは全てがポリイミド樹脂であることが望ましいが、耐熱性や絶縁性を有する樹脂、或いは該樹脂に無機材料が添加されたものであれば特に限定されず、樹脂中のイミド結合の有無によらない。

本発明の絶縁体は、導電性を示す無機物層（主として金属層）と積層されて、電子回路部品、特に、ハードディスクドライブ用サスペンションに好適に利用できる。したがって、該電子回路部品の反り防止の観点から、絶縁体は低膨張性の絶縁体、特にポリイミド樹脂の層を有することが好ましく、その熱膨張率は積層される無機物とほぼ同等の値であることが反り防止に好ましい。この場合の低膨張性とは、熱膨張率が $30\text{ ppm}$ 以下の物質のことをいう。さらに好ましくは、本発明の絶縁体を構成する少なくとも1つの絶縁ユニット層の線熱膨張率と前記無機物層の線熱膨張率との差異が $15\text{ ppm}$ 以内であることが望ましい。該線熱膨張率を持つ樹脂には、例えば、低膨張性ポリイミドが好ましく用いられる。

本発明の絶縁体において、接着性絶縁層として用いられる樹脂には、好ましくは被着体との密着力が $100\text{ g/cm}$ 以上の接着性ポリイミドが挙げられるが、同様な接着性、及び耐熱性や絶縁性が良好な樹脂であれば特に限定されず、イミ

ド結合の有無によらない。本発明の絶縁体における接着性絶縁層には主に熱可塑性ポリイミドが用いられるが特に限定されない。また、本発明の絶縁体は被着体との接着性の相性により発現する密着力が異なる場合があるので、被着体の種類が異なる場合や、被着体と接着されてなる積層体に要求される特性に応じて、接着性ポリイミドを適宜選択する必要がある。したがって、絶縁層の表裏面にそれぞれ種類の異なった無機物層が積層される場合には、各無機物層に接する各接着性絶縁層の材料として必ずしも同一の組成の接着性ポリイミドを用いる必要はない。

本発明の絶縁体の各絶縁ユニット層は、実用上問題ない範囲の強度を保てれば、どのような分子量でも良い。特に、重量平均分子量が、その分子構造にもよるが一般に6000以上500000以下が好ましい。特に好ましくは8000以上100000以下である。分子量が500000以上であると、均一な塗膜を得難く、6000以下では成膜性が悪く均一な接着性の塗膜が得られにくい。なおこの分子量の範囲は、もともと高分子の樹脂を用いて絶縁体を構成した場合の分子量の範囲を規定するものであり、低分子材料を用いて層を形成し、その後、熱処理等によって高分子量化させるような手段で作製された絶縁体に関しては、適用されない。

また、本発明の絶縁体は溶液の状態で塗布により成形されてもよいし、別な方法、例えば、独立したフィルム形態のものを用いてもよい。さらに、前駆体やその誘導体の状態で成形後に処理を行うことにより所望の化学構造にしてもよい。

本発明の絶縁体が、電子回路部品に適用される場合には、該電子回路部品の積層材料の層構成は、第1無機物層－絶縁層－第2無機物層、又は、無機物層－絶縁層からなり、本発明の絶縁体は該積層体の絶縁層として主として存在する。その積層体の製造方法は無機物に直接、絶縁体となる材料の溶液を1層以上塗布・積層することにより絶縁層を成形し、さらにもう一方の無機物を積層後、熱圧着することにより作製する方法（キャスト法）でも、予め用意されたコア絶縁フィルムに接着性絶縁層を形成し、その上下に無機物を積層し熱圧着して作製する方法（フィルム法）または、接着性絶縁層をフィルム上に形成後、蒸着やスパッタ・めっき等で無機物層を形成する方法等、最終的な積層体の層構成さえ同じであ

れば、その作製方法は特に限定するものではない。

本発明の絶縁体が存在する積層体における、無機物層の無機物とは広く有機物ではないものを指し、たとえば、金属や金属酸化物、単結晶シリコンやそれを加工した半導体製品等が挙げられる。特に、本発明の絶縁体がハードディスクドライブ用サスペンションに適用される場合には、バネとしての特性が必要なことからステンレス等の高弾性な金属と配線となる銅箔や合金銅箔との積層が好ましい。

基本的には本発明の絶縁体は積層体におけるウエットエッチングされた絶縁層に関するものであり、積層体としたときにいかなる無機物層と積層されていようとも、使用時に発塵が抑制された、積層体における絶縁層であれば、無機物層の種類は特に限定されない。

本発明の絶縁体のウエットエッチングは、無機物層と積層体を形成した後に、ウエットエッチングを行っても良いし、積層前にウエットエッチングを行っても良い。本発明のウエットエッチングされた絶縁体には次のような態様が挙げられる。

- ① 絶縁フィルムの両面に対して、配線を形成した基板となる無機物層を接着した後、絶縁フィルムのウエットエッチングを行う。
- ② 無機物層の基板上に配線を形成した後に、絶縁フィルムを接着し、その後、絶縁フィルム表面上に無機物層を貼り付け、無機物層と絶縁フィルムをウエットエッチングする。
- ③ 予めウエットエッチングした絶縁フィルムを無機物層へ貼り付ける。

本発明におけるウエットエッチングは、絶縁体がポリイミドである場合には、通常、 $pH 7.0$ を超えるエッチング液で行われる。

用いるエッチング液としては、ポリイミドをウエットエッチングする場合を例にとると特開平10-97081号公報に開示されるようなアルカリ-アミン系エッチング液等が挙げられ、好適に利用できるが、特に限定されない。具体的には、アルカリ性の水溶液であることが望ましく、好ましくは $pH$ が9以上、さらに好ましくは11以上の塩基性薬液を用いることがよい。また、有機系のアルカリでもよいし無機系のアルカリでもよく、更にその2種の混合形でもよい。

本発明者らはワイヤレスサスペンション用等の高精密度電子回路部品用の第1

金属層－絶縁層－第2金属層、又は、金属層－絶縁層からなる層構成の積層体における、絶縁層を構成するコア絶縁層と接着性絶縁層各1層の厚みの最大比が4：1であるところに着目し、コア絶縁層のエッチングレートの1/4のエッチングレートを持つ接着性絶縁層であれば、同じ時間でエッチングされる為、良好な形状を得られると仮説を立て、実験によりこれを証明した。絶縁層を構成する各絶縁ユニット層のエッチングレートの大きいものと小さいものの比が、6：1乃至1：1の範囲内、好ましくは4：1～1：1の範囲内であれば、ウェットプロセスにおいても絶縁層全体のエッチングが均一に進行しエッチング形状の良好なものが得られる。

ウェットエッチングを行う温度は実質的に何度でも良く、エッチャントがエッチャントとして性能を発揮する温度であればよい。特にエッチャントが水溶液であれば、0℃～110℃の間が好ましく、温度が低いと一般にエッチングレートが遅くなるため、また、温度が高いと沸騰したりして作業性が良くないので、30℃～90℃の範囲であるのがより好ましい。さらに好ましくは成分の蒸発等によるエッチャント組成の変化を押さえ、且つ、エッチング時間を短縮させるために、50℃～90℃でウェットエッチングを行うのが良い。

本発明の絶縁体に適用される熱処理とは一般の脱水反応が進行する温度であることが好ましく、具体的には100℃以上が好ましい、また、生産性の観点から熱処理に要する時間を短くする為に、180℃以上で行うのがさらに好ましい。また、ポリイミドの分解を避ける為に380℃以下で熱処理を行うのが好ましい。300℃以上の高温で長時間熱処理を空気中で行うと、ポリイミドがかえって劣化を起こしパーティクルの発生が大きくなる場合もある。熱処理時間は、処理温度に応じて0.01秒から30分の間で適宜調整できる。0.01秒より短い時間だと熱処理の硬化が発現せず、30分以上だと生産性が非常に低下する。

熱処理の方法には、オープンに投入する方法、熱風が出ているノズルの下を通す方法、ホットプレート上に載置したり、ホットプレート上を移動させる方法等が挙げられるが特に限定されない。

本発明の絶縁体を電子部材に適用する場合は、配線や基板を腐食させない為に、不活性雰囲気下で熱処理を行うのが好ましく、或いは、気圧が $10^{-2}$  Torr以

下の減圧条件で熱処理を行っても不活性雰囲気下での熱処理と同等の結果が得られるので好ましい。

### 電子回路部品

電子回路部品の形成は、一般的には以下の方法で行うことができる。

回路を形成したい側の積層体（第1無機物層－絶縁層－第2無機物層、又は、無機物層－絶縁層）の導電性無機物層表面に感光性樹脂層を塗布又はラミネートによって形成する。形成された感光性樹脂層上に、所望のパターンの像が描かれたマスクを密着させ感光性樹脂が感度を持つ波長の電磁波を照射する。所定の現像液でポジ型感光性樹脂であれば感光部を、ネガ型感光性樹脂であれば未露光部を溶出させ、所望の回路の像を無機物層上に形成する。この状態のものを塩化第二鉄水溶液のような金属を溶解させる溶液に浸漬又は、溶液を基板に噴霧することで露出している金属を溶出させた後に、所定の剥離液で感光性樹脂を剥離し回路とする。次いで、該金属表面に形成した回路上に同様にして所望のパターンの像が描かれたマスクを密着させウエットプロセスで絶縁層をパターンニングする。次いで、パターンニングされた絶縁層に対して、熱処理を行う。

本発明の積層体が適用できる電子回路部品には、例えば、フレキシブルプリント基板等の配線盤、CSP（チップスケールパッケージ）等の半導体関連部品、トナージェットプリンタのノズル等のデバイス、特に、ハードディスクドライブ用サスペンションが挙げられる。

### 第3の発明

第3の本発明におけるウエットエッチング可能な絶縁体は、一層以上の絶縁ユニット層を積層してなる絶縁体であり、ウエットエッチング後のエッチング端面に対する脱水触媒での処理による端面補強効果は、絶縁体が単層でも二層以上の積層体からなるものでも同様である。

本発明の絶縁体が電気回路部品に適用される場合には、その絶縁体の層構成は、接着性絶縁層－コア絶縁層－接着性絶縁層からなる積層構造が好ましい。本発明の絶縁体が表裏面に接着性絶縁層を計2層有し、内部に低膨張率のコア絶縁層を有するものであるならば、接着性絶縁層の厚みはコア絶縁層の1/4の厚みであ

ることが反りの発生を抑制するので望ましい。

本発明の絶縁体の構成単位である絶縁ユニット層は、通常、有機材料を用いて作製される。しかしながら、絶縁体を構成する絶縁ユニット層のうち少なくとも一つの絶縁ユニット層に無機材料が配合されていてもよい。該無機材料には、例えば、コロイダルシリカ、ガラス繊維、その他の無機フィラーが挙げられる。

本発明の絶縁体は、耐熱性及び絶縁性が優れるという観点から、絶縁体を構成する絶縁ユニット層の少なくとも一層がポリイミド樹脂であることが好ましく、さらに好ましくは全てがポリイミド樹脂であることが望ましいが、耐熱性や絶縁性を有する樹脂、或いは該樹脂に無機材料が添加されたものであれば特に限定されず、樹脂中のイミド結合の有無によらない。

本発明の絶縁体は、導電性を示す無機物層（主として金属層）と積層されて、電子回路部品、特に、ハードディスクドライブ用サスペンションに好適に利用できる。したがって、該電子回路部品の反り防止の観点から、絶縁体は低膨張性の絶縁体、特にポリイミド樹脂の層を有することが好ましく、その熱膨張率は積層される無機物とほぼ同等の値であることが反り防止に好ましい。この場合の低膨張性とは、熱膨張率が30ppm以下の物質のことをいう。さらに好ましくは、本発明の絶縁体を構成する少なくとも1つの絶縁ユニット層の線熱膨張率と前記無機物層の線熱膨張率との差異が15ppm以内であることが望ましい。該線熱膨張率を持つ樹脂には、例えば、低膨張性ポリイミドが好ましく用いられる。

本発明の絶縁体において、接着性絶縁層として用いられる樹脂には、好ましくは被着体との密着力が100g/cm以上の接着性ポリイミドが挙げられるが、同様な接着性、及び耐熱性や絶縁性が良好な樹脂であれば特に限定されず、イミド結合の有無によらない。本発明の絶縁体における接着性絶縁層には主に熱可塑性ポリイミドが用いられるが特に限定されない。また、本発明の絶縁体は被着体との接着性の相性により発現する密着力が異なる場合があるので、被着体の種類が異なる場合や、被着体と接着されてなる積層体に要求される特性に応じて、接着性ポリイミドを適宜選択する必要がある。したがって、絶縁層の表裏面にそれぞれ種類の異なった無機物層が積層される場合には、各無機物層に接する各接着性絶縁層の材料として必ずしも同一の組成の接着性ポリイミドを用いる必要はな

い。

本発明の絶縁体の各絶縁ユニット層は、実用上問題ない範囲の強度を保てれば、どのような分子量でも良い。特に、重量平均分子量が、その分子構造にもよるが一般に6000以上500000以下が好ましい。特に好ましくは8000以上100000以下である。分子量が500000以上であると、均一な塗膜を得難く、6000以下では成膜性が悪く均一な接着性の塗膜が得られにくい。なおこの分子量の範囲は、心ともと高分子の樹脂を用いて絶縁体を構成した場合の分子量の範囲を規定するものであり、低分子材料を用いて層を形成し、その後、熱処理等によって高分子量化させるような手段で作製された絶縁体に関しては、適用されない。

また、本発明の絶縁体は溶液の状態で塗布により成形されてもよいし、別な方法、例えば、独立したフィルム形態のものを用いてもよい。さらに、前駆体やその誘導体の状態で成形後に処理を行うことにより所望の化学構造にしてもよい。

本発明の絶縁体が、電子回路部品に適用される場合には、該電子回路部品の積層材料の層構成は、第1無機物層－絶縁層－第2無機物層、又は、無機物層－絶縁層からなり、本発明の絶縁体は該積層体の絶縁層として主として存在する。その積層体の製造方法は無機物に直接、絶縁体となる材料の溶液を1層以上塗布・積層することにより絶縁層を成形し、さらにもう一方の無機物を積層後、熱圧着することにより作製する方法（キャスト法）でも、予め用意されたコア絶縁フィルムに接着性絶縁層を形成し、その上下に無機物を積層し熱圧着して作製する方法（フィルム法）または、接着性絶縁層をフィルム上に形成後、蒸着やスパッタ・めっき等で無機物層を形成する方法等、最終的な積層体の層構成さえ同じであれば、その作製方法は特に限定するものではない。

本発明の絶縁体が存在する積層体における、無機物層の無機物とは広く有機物ではないものを指し、たとえば、金属や金属酸化物、単結晶シリコンやそれを加工した半導体製品等が挙げられる。特に、本発明の絶縁体がハードディスクドライブ用サスペンションに適用される場合には、バネとしての特性が必要なことからステンレス等の高弾性な金属と配線となる銅箔や合金銅箔との積層が好ましい。

基本的には本発明の絶縁体は積層体におけるウェットエッチングされた絶縁層

に関するものであり、積層体としたときにいかなる無機物と積層されていようとも、使用時に発塵が抑制された、積層体における絶縁層であれば、無機物の種類は特に限定されない。

本発明の絶縁体のウェットエッチングは、無機物層と積層体を形成した後に、ウェットエッチングを行っても良いし、積層前にウェットエッチングを行っても良い。本発明のウェットエッチングされた絶縁体には次のような態様が挙げられる。

- ① 絶縁フィルムの両面に対して、配線を形成した基板となる無機物層を接着した後、絶縁フィルムのウェットエッチングを行う。
- ② 無機物層の基板上に配線を形成した後に、絶縁フィルムを接着し、その後、絶縁フィルム表面上に無機物層を貼り付け、無機物層と絶縁フィルムをウェットエッチングする。
- ③ 予めウェットエッチングした絶縁フィルムを無機物層へ貼り付ける。

本発明におけるウェットエッチングは、絶縁体がポリイミドである場合には、通常、pH 7.0を超えるエッチング液で行われる。

用いるエッチング液としては、ポリイミドをウェットエッチングする場合を例にとると特開平10-97081号公報に開示されるようなアルカリ-アミン系エッチング液等が挙げられ、好適に利用できるが、特に限定されない。具体的には、アルカリ性の水溶液であることが望ましく、好ましくはpHが9以上、さらに好ましくは11以上の塩基性薬液を用いることがよい。また、有機系のアルカリでもよいし無機系のアルカリでもよく、更にその2種の混合形でもよい。

本発明者らはワイヤレスサスペンション用等の高精密度電子回路部品用の第1金属層-絶縁層-第2金属層、又は、金属層-絶縁層からなる層構成の積層体における、絶縁層を構成するコア絶縁層と接着性絶縁層各1層の厚みの最大比が4:1であるところに着目し、コア絶縁層のエッチングレートの1/4のエッチングレートを持つ接着性絶縁層であれば、同じ時間でエッチングされる為、良好な形状を得られると仮説を立て、実験によりこれを証明した。絶縁層を構成する各絶縁ユニット層のエッチングレートの大きいものと小さいものとの比が、6:1乃至1:1の範囲内、好ましくは4:1~1:1の範囲内であれば、ウェットブ



ロセスにおいても絶縁層全体のエッチングが均一に進行しエッチング形状の良好なものが得られる。

ウエットエッチングを行う温度は実質的に何度でも良く、エッチャントがエッチャントとして性能を発揮する温度であればよい。特にエッチャントが水溶液であれば、 $0^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ の間が好ましく、温度が低いと一般にエッチングレートが遅くなるため、また、温度が高いと沸騰したりして作業性が良くないので、 $30^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲であるのがより好ましい。さらに好ましくは成分の蒸発等によるエッチャント組成の変化を押さえ、且つ、エッチング時間を短縮させるために、 $50^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ でウエットエッチングを行うのが良い。

本発明の絶縁体に適用される脱水触媒による処理とは、絶縁体、又は絶縁体と無機層との積層体になされたウエットエッチングの後に行われる後処理であって、該絶縁体や積層体を脱水触媒の処理液に浸漬したり、スプレー等で噴霧するなどして、該処理液を処理したい絶縁体や積層体の特定部位に接触させることを言い、該接触方法は限定されない。処理するときの処理液の温度は、縮合反応が十分進行する温度であれば実用上不都合がない範囲内の何度でもよいが、作業性の観点から $0^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度であることが好ましく、 $10^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ であることがさらに好ましい。処理時間は、 $0.01$ 秒以下であると処理の効果が得られにくく、 $30$ 分以上だと生産性が悪くなる為好ましくない。

本発明に使用される脱水触媒とは、アミノ基とカルボキシル基、又はアミド基とカルボキシル基の縮合反応を促進する働きのある試薬のことを言い、具体的には、無水酢酸、テトラフルオロ無水酢酸等の酸無水物系の化合物や；ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド類化合物や；カルボジイミド樹脂や；DBN（ $1,5$ -ジアザビシクロ〔 $4.3.0$ 〕ノン- $5$ -エン）等の有機化合物や；濃硫酸、塩化ホスホリル、 $3$ 塩化リン等の無機物が挙げられるが、特に限定されない。コストや扱い易さの面から酸無水物系の化合物や、カルボジイミド系化合物が好ましく、その中でも無水酢酸が最も汎用的であり好ましい。

脱水触媒による処理の際には、反応促進作用を高める働きのある、 $3$ 級アミンやピリジンのような化合物を添加しても良い。 $3$ 級アミンの具体例には、トリエチルアミンが挙げられるが、特に限定されない。

また、脱水触媒をそのまま処理液として用いても良いが、脱水作用が十分発揮されるような範囲で、その他の溶媒で希釈して用いても良い。具体的には、アセトンやメチルエチルケトン、等のケトン系溶媒や、トルエン等の芳香族炭化水素、ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素、ジエチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類などが挙げられるが特に限定されない。

### 電子回路部品

電子回路部品の形成は、一般的には以下の方法で行うことができる。

回路を形成したい側の積層体（第1無機物層－絶縁層－第2無機物層、又は、無機物層－絶縁層）の導電性無機物層表面に感光性樹脂層を塗布又はラミネートによって形成する。形成された感光性樹脂層上に、所望のパターンの像が描かれたマスクを密着させ感光性樹脂が感度を持つ波長の電磁波を照射する。所定の現像液でポジ型感光性樹脂であれば感光部を、ネガ型感光性樹脂であれば未露光部を溶出させ、所望の回路の像を無機物層上に形成する。この状態のものを塩化第二鉄水溶液のような金属を溶解させる溶液に浸漬又は、溶液を基板に噴霧することで露出している金属を溶出させた後に、所定の剥離液で感光性樹脂を剥離し回路とする。次いで、該金属表面に形成した回路上に同様にして所望のパターンの像が描かれたマスクを密着させウエットプロセスで絶縁層をパターンニングする。次いで、パターンニングされた絶縁層に対して、脱水触媒による処理を行う。

本発明の積層体が適用できる電子回路部品には、例えば、フレキシブルプリント基板等の配線盤、CSP（チップスケールパッケージ）等の半導体関連部品、トナージェットプリンタのノズル等のデバイス、特に、ハードディスクドライブ用サスペンションが挙げられる。

### 第4の発明

以下に第4の本発明の電子部品の製造方法についてプロセス図を用いて好適な実施の形態の具体例を概説する。しかしながら、本発明はこれに限定されない。図1は、ポリイミドの絶縁層1の片面に銅の導電性無機物層3、他の片面にSUSの導電性無機物層2を形成した積層体を出発原料とした、ウェットエッチングによる電子部品の製造方法を示すプロセス図である。

(a) で示す層構成は出発原料の積層体である。該積層体の表裏面の各導電性無機物層 2、3 に対して、ドライフィルムレジスト 4 を、ロールプレス又は面プレスによりラミネートして、(b) で示す積層構造のラミネート体を得る。該ラミネート体に対して、導電性無機物層 2、3 が所望のパターンとなるようなマスクを被せ露光し、次いで、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液で現像を行い、(c) で示す状態のレジストパターンを形成する。次いで、 $\text{FeCl}_3$  水溶液で導電性無機物層 2、3 のエッチングを行うことにより、(d) で示す状態のレジストパターンに従った導電性無機物層 2、3 のエッチングパターンを形成する。次いで、 $\text{NaOH}$  水溶液又は  $\text{KOH}$  水溶液でレジストを溶解剥離し、(e) で示す状態の導電性無機物層 2、3 のエッチングパターンを得る。次いで、(e) の状態の導電性無機物層 2、3 の積層体の表裏面に対してドライフィルムレジスト 5 を、ロールプレス又は面プレスによりラミネートして、(f) で示す積層構造のラミネート体を得る。該ラミネート体に対して、絶縁層 1 が所望のパターンとなるようなマスクを被せ露光し、次いで、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液で現像を行い、(g) で示す状態のレジストパターンを形成する。次いで、塩基性水溶液で絶縁層 1 のエッチングを行うことにより、(h) で示す状態のレジストパターンに従った絶縁層 1 のエッチングパターンを形成する。次いで、 $\text{NaOH}$  水溶液又は  $\text{KOH}$  水溶液でレジストを溶解剥離し、(i) で示す状態のエッチングパターンが形成された本発明の電子部品を得る。

次に本発明の各構成要件を具体的に説明する。

#### 積層体

本発明に用いる積層体は、導電性無機物層－絶縁層－導電性無機物層、または、絶縁層－導電性無機物層からなる層構成である。ここで、用いられる導電性無機物層とは有機物ではない導電性物質層のことを言い、たとえば、銅や鉄などの純金属層、ステンレスなどの合金層、それら金属層の表面に処理を施された物質層、単結晶シリコン層、無機半導体層、金属酸化物層等が挙げられ、導電性無機物層が絶縁層の両面に形成されている場合には、それぞれの導電性無機物層が同じでも良いし、異なってもよい。特に、電子部品として用いる場合には、銅、銅合金、鉄、ニッケル、ステンレス等が好適に用いられる。これら、導電性無機物層は、

厚さが $0.1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ の範囲であることが好ましく、特に導電性無機物層が金属の場合は $0.1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。

本発明の電子部品の製造方法により得られる電子部品が、ハードディスクドライブ用サスペンション用途である場合には、出発原料としての積層体における導電性無機物層の一方が、ステンレスでさえあれば特に制限されるものではないが、サスペンションに必要なばね特性や寸法安定性の観点から、SUS304が好ましく、より好ましくは $300^{\circ}\text{C}$ 以上の温度でテンションアニール処理がなされたものである。ステンレス箔の好ましい厚さ範囲は $10\sim 70\mu\text{m}$ 、より好ましくは $15\sim 30\mu\text{m}$ である。

出発原料としての積層体のもう一方の導電性無機物層は、厚さ $3\sim 20\mu\text{m}$ の銅箔、銅合金箔などが挙げられる。銅合金箔とは、銅とニッケル、シリコン、亜鉛、すず、ベリリウム等の異種の元素からなる合金箔で、銅含有率80%以上のものをいう。

これらステンレス箔及び銅合金箔については接着力等の改良を目的として、化学的あるいは機械的な表面処理を施してもよい。

上記積層体における絶縁層は、絶縁性を有する物質であれば、特に限定されないが、薄膜での絶縁性と耐熱性の観点からポリイミド樹脂を少なくとも1層以上含むことが好ましい。また、導電性無機物層との接着性を向上させる目的から絶縁層を構成する複数層の絶縁ユニット層が積層されていても差し支えない。たとえば、接着性絶縁層を含んでも良い。その場合、耐熱性・絶縁性の観点から全ての層がポリイミドであることが好ましい。また、それら各層は、求められる特性に応じ全て異なる組成のものでも良いし、同じ組成のものが複数層用いられても良い。そのような例として、ステンレスー接着性ポリイミドAー低膨張性ポリイミドー接着性ポリイミドBー銅からなる積層体が挙げられ、接着性ポリイミドAとBは、それぞれ被着体である導電性無機物層が、ステンレスと銅と異なるため、それぞれ各被着体と良好に接着する組成に調整する必要性から異なった組成となっている。

また、基板の反り防止の観点から、絶縁層のうち少なくとも1層は、導電性無機物層との熱膨張率（線熱膨張係数）が、比較的似通ったものを用いるのが好ま

しく（特開昭60-157286号公報参照）、その熱膨張率の差の許容範囲は、 $\pm 15 \text{ ppm}$ である。さらに、一般に導電性無機物は $30 \text{ ppm}$ 以下の熱膨張率であることから、より好ましくは $30 \text{ ppm}$ 以下の熱膨張率を有する絶縁層を用いると良い。また、より厳しく反りの発生を抑えたい場合は、 $30 \text{ ppm}$ 以下の絶縁層の総厚が、全絶縁層の総厚の $1/2$ 以上であることが好ましい。

積層体における絶縁層が、特に、複数層あるポリイミド層のエッチング特性は重要である。本発明の積層体における絶縁層が、二層以上の絶縁ユニット層からなるものは、ウェットエッチング時の各層のエッチングレートの大きいものと小さいものの比が $6:1 \sim 1:1$ 、好ましくは $4:1 \sim 1:1$ の範囲内にあるものが望ましい。この範囲内のエッチングレートを持つ各絶縁ユニット層を選択すれば、絶縁層が良好なエッチング形状となる。したがって、従来、厳しいスペックが求められているワイヤレスサスペンション用の積層体でもウェットエッチングが精度良く行えるので、ドライエッチングに比べて短時間のエッチングが可能で生産性が良い。

また、絶縁層の総厚みは、 $3 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。さらに、生産性の観点から、またドライフィルムレジストのエッチング液に対する耐性の観点から10秒以上30分以内のウェットエッチング加工時間であることが好ましく、15分以内で加工できることがさらに好ましい。一方、30分間を超えることは生産性が悪くなることにつながる。ウェットエッチング加工を行う条件でのエッチングレートが、大きく30分で $500 \mu\text{m}$ 以上の絶縁層のエッチングができる場合は、絶縁層の厚みは $500 \mu\text{m}$ でも良く、逆にエッチングレートが小さく30分かけても $500 \mu\text{m}$ をエッチングできない場合は、30分かけて絶縁層をエッチングできる厚さまでが許容範囲である。具体的に例示すると、絶縁層のエッチングレートが $20 \mu\text{m}/\text{min}$ である場合は $600 \mu\text{m}$ までが絶縁層の厚さの許容範囲であり、エッチングレートが $2 \mu\text{m}/\text{min}$ である場合には $60 \mu\text{m}$ までが許容範囲である。

絶縁層のウェットエッチングとは、塩基性水溶液での絶縁層としてのポリイミドのエッチングを例にとると、イミド結合が溶液中の水酸化物イオンと反応して開環し、ポリアミック酸になる。この状態でも、ポリイミドの時よりは塩基性水

溶液に溶解しやすくなるが、さらに、アミック酸のアミド基が水酸化物イオンに加水分解されポリマーの分子量が下がることで溶解性が向上する。また分子鎖中に加水分解されやすい基を有している場合はそこが加水分解される時もある。一般に同一の構造、同一の製造条件で作製された絶縁層の場合、近似的にその速さは、水酸化物イオンがポリイミドのイミド結合に衝突する回数に比例し、これは熱力学的に温度と共に指数関数的に増大する。

このメカニズムにより、エッチングレートは直鎖上のポリマーである場合は、実用的な分子量の範囲であれば、それほど分子量の影響が出てこないと思われ、実際、発明者らの行なった実験でも上記の仮説を補強するデータが出ている。

本発明に用いられる出発原料としての積層体において、絶縁層を構成する接着性絶縁層とは、主にポリイミドやそれに類する樹脂であるが、特に限定されず、耐熱性や絶縁性を有する樹脂であればよい（イミド結合の有無によらない）。本発明で接着性ポリイミドとは被着体との90°剥離試験における密着力100g/cm以上であるポリイミドの事で、主に熱可塑性ポリイミドが用いられるが特に限定されない。

本発明に用いられる出発原料としての積層体は、導電性無機物層に直接絶縁層の溶液を1層以上塗布・積層することにより絶縁層を形成し、それと、もう一方の導電性無機物層を積層後、熱圧着することで作製したもの（キャスト法）でも、予め用意された絶縁層としてのコアフィルムに接着性絶縁層を形成し、その上下に導電性無機物層を積層し熱圧着して作製したもの（フィルム法）または、接着性絶縁層を絶縁フィルム上に形成後、蒸着やスパッタ・めっき等で導電性無機物層を形成したもの等、最終的な積層体の層構成さえ同じであれば、その作製方法によらず、目的となる製品の要求性能に合わせて、適宜選択できる。

目的とする電子部品が、圧延銅箔やステンレスなど、めっきにより形成できない導電性無機物層が必須の成分である場合は熱圧着により導電性無機物層を形成する方法により作成された積層体を用いるのが好ましく、配線幅が1μm以下の非常に微細な導電性無機物層のパターニングが必要となる場合には、スパッタやめっきにより導電性無機物層が薄く形成された積層体を用いるのが好ましい。

導電性無機物層を含めた積層体全体の厚さは、用いる用途により多様であるが、

5  $\mu\text{m}$ ～2000  $\mu\text{m}$ までの範囲が好ましい。特に、積層体における導電性無機物全てが金属である場合は、5  $\mu\text{m}$ から1000  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、5～500  $\mu\text{m}$ の範囲が特に好ましい。

### ドライフィルムレジスト

本発明におけるドライフィルムレジストには、紫外線（電磁波）を照射することで、現像液に対する溶解性が変化する物質が用いられる。ドライフィルムレジストとは、所望のパターンの露光マスクを通して紫外線（電磁波）を照射することで露光部と未露光部でのパターンニングが可能である感光性樹脂組成物が、固体でありフィルム状に成形されたものを言う。露光部が現像液に溶出するポジ型と未露光部が現像液に溶出するネガ型があり、本発明には以下に述べる要求物性を満たしていれば、どちらを用いても良い。

本発明におけるドライフィルムレジストには、水溶液、特に、塩基性水溶液により現像と剥離が行えるものが好ましいが、エッチング液に耐性を持ち絶縁層をウェットエッチングしている間、パターン形状を保持することができるものであれば、特に限定されない。たとえば、塩基性水溶液により現像・剥離が行えるのは、旭化成工業株式会社製サンフォートシリーズ（商品名）、ニチゴーモートン社製ALPHOシリーズ（商品名）、LAMINARシリーズ（商品名）などが挙げられる。また、市販の乳酸溶液現像・乳酸溶液剥離タイプのドライフィルムレジスト SFP-00GI-25AR（商品名：新日鐵化学株式会社製）なども使用可能である。

本発明における絶縁層のウェットエッチングは、絶縁層表面に導電性無機物層の配線等の凹凸が形成されている場合が多く、その場合、用いるドライフィルムレジストの膜厚は、導電性無機物層の厚みの1.1～5倍であることが望ましい。1.1倍未満だと、ドライフィルムレジストのラミネート後に基板の凸部がドライフィルムレジストを突き破って露出する恐れがあり、エッチング形状不良の原因となる。また、パターン形状を安定化させる目的と、微細パターンを解像する目的から、膜厚の上限は絶縁層上の導電性無機物層の厚みの5倍までが好ましい。簡便に表記すると、ドライフィルムレジストの膜厚は、ドライフィルムレジストによりパターンを形成する側の導電性無機物層の厚さの1.1倍～5倍の範囲で

あれば良好なパターン形状が得られる。

通常、市販のドライフィルムレジストのアスペクト比は、2～1程度であり、細線をパターンニングするには、薄ければ薄いほど有利であるが、上記のような問題があるため、積層体に設けられた導電性無機物層より厚いことが必要である。

ドライフィルムレジストのラミネート手法は、通常ロールプレス、面プレス等公知のラミネート方法を用いることができるが、本発明に用いる積層体は、絶縁層の厚さが最大で500 $\mu$ mであり、好ましくは、300 $\mu$ m以下であるため、導電性無機物層を所望の形状にパターンニングした状態では基板の剛性が低い。したがって、積層体をロールプレスによりラミネートを行うと、シート毎に加工した場合、基板が反ってしまう。基板が反ると、その後、露光を行うときにアライメントに大きなずれが生じる。このずれは、導電性無機物層のパターンと絶縁層のパターンのずれの原因になるため、できうる限り小さいものにしなければならない。そのため、シート上の基板にドライフィルムレジストをラミネートする場合には、面プレスを用いるのが精度良く設計とおりの製品を作製するのに必須の要件である。

また、ドライフィルムレジストをエッチングされた導電性無機物層上にラミネートする際に、気泡の混入があると、例えば、エッチングにより導電性無機物層の凹凸の淵の箇所において、ドライフィルムレジストの間に気泡が内包されると、その部分が密着不良となり、エッチング形状に不良が出る。ウェットエッチングは、ドライプロセスであるプラズマエッチングよりも数十倍エッチング速度が大きいいため、このような密着不良があると通常エッチングされない部位までエッチングされやすく、パターン不良がドライプロセス以上に広範囲にわたる。このため、本発明では、このラミネート工程を減圧状態乃至真空状態、好ましくは、80KPa（ $\div$ 600mmHg）以下、さらに好ましくは40KPa（ $\div$ 300mmHg）以下、最も好ましくは、6.7KPa（ $\div$ 50mmHg）以下の蒸気圧で行うことが気泡除去に望ましい。

ところで、表面が平滑なドライフィルムレジストを用いる場合には、減圧の面プレスを行っても、基板表面の約20%以上が気泡となることがある。このような場合には、表面に微細な凹凸が施されているようなドライフィルムレジストを



用い、基板側に凹凸を向けるようにしてラミネートすると、微細な凹凸が気泡の逃げる通路となり、この現象が発生せず、気泡の除去に非常に有効である。

つまり、シート毎の処理でドライフィルムレジストをラミネートする場合に、寸法精度の良い製品を作製するには、減圧下における面プレスを実施すること、及び表面に凹凸が施されているドライフィルムレジストを用いることが好ましい態様となる。

ドライフィルムレジスト表面に施された凹凸は、その表面粗さ  $R_z$  が  $0.5 \mu\text{m}$  ~  $50 \mu\text{m}$  の範囲であることが好ましく、その凹凸を形成する手法は、感光性樹脂組成物を塗布又は成形によりドライフィルムレジストにした後に、エンボス加工を施すことによりなされてもよく、或いは予め凹凸のついたフィルムに感光性樹脂組成物の溶液を塗布し、乾燥させることによって、凹凸が形成されたドライフィルムレジストを得てもよいが、その手法に関しては特に限定されない。

ドライフィルムレジストをラミネートする条件は、 $20 \sim 100^\circ\text{C}$  の範囲の温度、 $0.05 \sim 0.3 \text{ MPa}$  ( $0.5 \sim 3 \text{ kgf/cm}^2$ ) の範囲のプレス圧力で実施するのが好ましい。また、その時の雰囲気は減圧状態乃至真空状態、好ましくは、 $80 \text{ KPa}$  ( $\div 600 \text{ mmHg}$ ) 以下、さらに好ましくは  $40 \text{ KPa}$  ( $\div 300 \text{ mmHg}$ ) 以下、最も好ましくは、 $6.7 \text{ KPa}$  ( $\div 50 \text{ mmHg}$ ) 以下の蒸気圧であることが望ましい。加工する積層体のシートサイズにより真空吸引時間を調整するが、圧着時にドライフィルムレジストと積層体のシート間に気泡が残らないように、時間を設定する。また、ラミネート条件は、使用するドライフィルムレジストの  $T_g$  により異なり、導電性無機物層のパターン間を十分に被覆できる温度でラミネートを行う。このとき、温度を高くしすぎると露光時の感度が不安定になるので注意する。

ドライフィルムレジストの現像と剥離は、用いるドライフィルムレジストに対応した現像液または剥離液を用い、その推奨条件で行うのが好ましいが、特に限定されない。先に述べたように、廃棄物処理の観点から、水溶液、好ましくは塩基性水溶液、特に好ましくは無機塩基性水溶液による現像が望ましい。本発明における水溶液とは、水が主成分である液体であれば良く、現像や剥離の条件に合わせ脂肪族アルコール、芳香族アルコール、有機極性溶媒、等の有機溶媒を  $50$

重量%未満で含んでもよい。現像方法は、ディップ法でも気中スプレー法でも、液中スプレー法で心良く、特に限定されない。

ドライフィルムレジストをポリイミドのウェットエッチングに用いる場合には、エッチング液の成分が非常に反応性の高い成分を高濃度で含有しているため、ドライフィルムレジストがパターンを保持するのが他の場合に比べて困難である。そのような場合、ドライフィルムレジストをラミネートし、露光現像後、パターンが形成された状態で、加熱するか、ネガ型のドライフィルムレジストの場合には、再び、電離放射線、好ましくは、紫外線を照射すると、ドライフィルムレジストのパターンが強固になり、エッチング液に接触しても形状を保持する時間が長くなる。

加熱する条件としては、 $30^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $70^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、処理時間は、10秒～20分の間が適当である。手法としては、ホットプレート上に静置する方法、オープンに投入する方法、熱風で処理する方法、赤外線ヒーターを用いる方法等が挙げられるが特に限定されない。

また、レジストパターンの形成後に紫外線（電磁波）を照射することで、パターン保持性を向上させる場合には、パターン露光時と同様の波長で、5 mJ以上のエネルギーの照射を行うと良い。

### エッチング液

本発明で使用するエッチング液には、従来技術の欄で述べたような種々のエッチング液が使用できる。しかし、本発明の電子部品の製造方法は、高い生産性でかつ、低いプロセスコスト（装置コスト・維持管理コスト・廃棄物処理コスト）、低毒性であることを目的とするものであるので、エッチング液は低毒性で、且つ高寿命であることが望ましい。毒性の高いヒドラジンは含まないものであることが好ましいが、エッチング液に対して、重量で10wt%以下であれば添加剤と言う観点で含んでも良い。ヒドラジンが10%を超えると、エッチングを行ったときの形状が不安定になりやすく、工程の管理が難しくなる。これは、特開平5-301981号公報に述べられているようにヒドラジンは、エッチングの挙動が不安定であるためであり、ヒドラジン含有量が少ない方が工程管理上・作業環境上も好ましい。

本発明で用いるエッチング液は、用いるドライフィルムレジストが形状を保持可能な時間内に、ポリイミドがエッチングできるだけの十分なエッチング速度を有していなければならない。具体的には、特開平10-97081号公報と特開平10-195214号公報に開示されている無機アルカリを主成分とした塩基性水溶液が、もっとも好ましい。本発明で利用できるエッチング液は、基本的には無機アルカリ・脂肪族アミン（ジアミン）・脂肪族アルコール・脂肪族アミノアルコールの単独、またはそれらの混合の水溶液に、尿素や有機極性溶媒が添加してあるものが挙げられ、pHが9より大きいことが望ましい。

エッチングにおける処理温度は、用いるエッチング液の凝固点、または、沈殿が生じる温度より高く、沸点よりも低い温度の範囲であればよいが、生産性や工程管理上の関係から、10℃～120℃、好ましくは30℃～95℃、より好ましくは50℃～90℃である。処理を行う温度で揮発する成分が含まれているエッチング液の場合は、長時間処理を継続すると、エッチング液の組成が変化してしまうことがあるため、処理温度はできるだけエッチング液の内容成分が揮発しない温度で行うのが好ましいが、必ずしもその温度で行う必要はない。

エッチング浴内の温度分布は小さければ小さいほど良いが、±1℃の範囲で維持されているのが好ましく、±0.5℃の範囲で維持されているのがより好ましい。

これまでの知見から温度が高くなればなるほど、ポリイミドのウェットエッチングのメカニズムから、指数関数的にエッチングレートが大きくなることが確認されている。エッチングレートが大きい条件で処理を行えば行うほど、温度に対するエッチングレートの違いが大きくなるため、エッチング浴内で温度分布があると基板面内でのパターン精度のばらつきが大きくなる。絶縁層のエッチングレートが大きい場合に特に顕著であり、極力温度分布を小さくすることが均一な加工を行う上で効果がある。

エッチングを行う方法は、ディップ法、気中スプレー法、液中スプレー法、ディップ+超音波照射法等が挙げられるが、気中スプレー法の場合、エッチング液からの内容成分の揮発が多く、液の管理が困難になる。好ましくはディップ法、または液中スプレー法であり、エッチング形状のテーパ角をより小さくするた

めには、液中スプレー法が好ましい。

エッチング液中において超音波を照射する場合には、超音波照射により、ドライフィルムレジストが部分的に剥離し、エッチング形状が不良とならないように超音波条件を考慮する必要がある。

積層体のエッチング処理中は、積層体を垂直に立てた状態で処理を行っても良いし、水平にした状態で処理を行っても良い。垂直に立てて処理を行うとエッチング終了後にエッチング浴から取り出したときに、エッチング液の切れが良く、エッチング液のロスが少ない。水平にして処理を行うと、水平連続搬送が可能となり量産性により適しているし、また、エッチング液の温度分布が小さくなる利点がある。

必要に応じて、エッチング処理前に界面活性剤で積層体表面を処理し、エッチング液との親和性を高める処理を施すと良い。エッチング液が、無機塩基性水溶液を主成分とするものの場合、絶縁層の表面との親和性が良くないことがあり、そのような場合には積層体全体が均一にエッチングされるために、界面活性剤による処理は親和性向上の効果がある。該目的のための界面活性剤の種類は、特に限定されないが、大量に処理を継続していく場合、界面活性剤が徐々にエッチング液中に含まれる状態となっていく。このような場合、イオン性の界面活性剤を用いると、バッファとしての作用が働いてしまいエッチング液を劣化させてしまう恐れがあるため、ノニオン系の界面活性剤が好ましい。

また、エッチング液による処理後に必要に応じてリンス処理を行っても良い。リンス処理を行わないと、エッチング液の成分やエッチングされた絶縁層の残さが、基板表面に残存することがあり、好ましくない。該リンス処理に用いられるリンス液には、塩基性水溶液、有機極性溶媒と水の混合溶液、有機極性溶媒とアルコールの混合溶液、水、等が挙げられるが、特に限定されない。リンス処理の温度は、用いるリンス液の凝固点、または、沈殿が生じる温度より高く、沸点よりも低い温度の範囲であればよい。このとき、エッチング後の工程であるドライフィルムレジストの剥離の工程の剥離液をそのままリンス液として用いて、リンス処理とドライフィルムレジスト剥離の工程を同時に行ってもよい。

リンス液に用いられる前記有機極性溶媒には、*n*-メチルー2-ピロリドン

(NMP) やジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、等が挙げられるが特に限定されない。また、リンス液に用いられる前記アルコールとは、メタノール、エタノール、プロパノール、等脂肪族のアルコールのほか、フェノール、クレゾールのような芳香族のアルコールでも良く、ジオール等 1 分子中に複数の水酸基を有する物質でも良い。

#### ドライフィルムレジストの剥離

ドライフィルムレジストの剥離は、用いるドライフィルムレジストの剥離の推奨条件を用いるが、使用する絶縁層であるポリイミド等がアルカリ耐性に乏しい場合は、エタノールアミン等の有機塩基性水溶液を使用すると良い。ドライフィルムレジストの剥離の手法は、通常、塩基性水溶液の薬液のスプレー剥離が用いられることが多いが、ディップ法でも超音波照射によるものでもよい。

また、熱プレスにより作製された積層体に多く見うけられるが、積層体を形成する導電性無機物層表面に密着力向上のために粗化処理が行われており、その粗化面が絶縁層に転写されている場合は、その粗化面にドライフィルムレジストが埋め込まれているので、通常よりも条件を厳しくする必要がある。また、前記のエッチング液耐性向上処理を行った場合も同様である。

### 第 5 の発明

以下に第 5 の発明のドライフィルムレジストを用いた電子部品の製造方法、電子部品及びハードディスク用サスペンションについて、プロセス図を用いて好適な実施の形態の具体例を概説する。しかしながら、本発明はこれに限定されない。図 1 は、ポリイミドの絶縁層 1 の片面に銅の導電性無機物層 3、他の片面に SUS の導電性無機物層 2 を形成した積層体を出発原料とした、ウェットエッチングによる電子部品の製造方法を示すプロセス図である。

(a) で示す層構成は電子部品の出発原料の積層体である。該積層体の表裏面の各導電性無機物層 2、3 に対して、ドライフィルムレジスト 4 を、ロールプレス又は面プレスによりラミネートして、(b) で示す積層構造のラミネート体を得る。該ラミネート体に対して、導電性無機物層 2、3 が所望のパターンとなるようなマスクを被せ露光し、次いで、 $\text{NaHCO}_3$  水溶液で現像を行い、(c) で

示す状態のレジストパターンを形成する。次いで、 $\text{FeCl}_3$ 水溶液で導電性無機物層2、3のエッチングを行うことにより、(d)で示す状態のレジストパターンに従った導電性無機物層2、3のエッチングパターンを形成する。次いで、 $\text{NaOH}$ 水溶液又は $\text{KOH}$ 水溶液でレジストを溶解剥離し、(e)で示す状態の導電性無機物層2、3のエッチングパターンを得る。次いで、(e)の状態の導電性無機物層2、3の積層体の表裏面に対してドライフィルムレジスト5を、ロールプレス又は面プレスによりラミネートして、(f)で示す積層構造のラミネート体を得る。該ラミネート体に対して、絶縁層1が所望のパターンとなるようなマスクを被せ露光し、次いで、 $\text{NaHCO}_3$ 水溶液で現像を行い、(g)で示す状態のレジストパターンを形成する。次いで、アルカリ水溶液で絶縁層1のエッチングを行うことにより、(h)で示す状態のレジストパターンに従った絶縁層1のエッチングパターンを形成する。次いで、 $\text{NaOH}$ 水溶液又は $\text{KOH}$ 水溶液でレジストを溶解剥離し、(i)で示す状態のエッチングパターンが形成された本発明の電子部品を得る。

次に本発明の各構成要件を具体的に説明する。

### 積層体

本発明に用いる積層体は、導電性無機物層—絶縁層—導電性無機物層、または、絶縁層—導電性無機物層からなる層構成である。ここで、用いられる導電性無機物層とは有機物ではない導電性物質層のことを言い、たとえば、銅や鉄などの純金属層、ステンレスなどの合金層、それら金属層の表面に処理を施された物質層、単結晶シリコン層、無機半導体層、金属酸化物層等が挙げられ、導電性無機物層が絶縁層の両面に形成されている場合には、それぞれの導電性無機物層が同じでも良いし、異なってもよい。特に、電子部品として用いる場合には、銅、銅合金、鉄、ニッケル、ステンレス等が好適に用いられる。これら、導電性無機物層は、厚さが $0.1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ の範囲であることが好ましく、特に導電性無機物層が金属の場合は $0.1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。

本発明の電子部品の製造方法により得られる電子部品が、ハードディスクドライブ用サスペンション用途である場合には、出発原料としての積層体における導電性無機物層の一方が、ステンレスでさえあれば特に制限されるものではないが、

サスペンションに必要なばね特性や寸法安定性の観点から、S U S 3 0 4 が好ましく、より好ましくは3 0 0 °C以上の温度でテンションアニール処理がなされたものである。ステンレス箔の好ましい厚さ範囲は1 0 ~ 7 0  $\mu$ m、より好ましくは1 5 ~ 3 0  $\mu$ mである。

出発原料としての積層体のもう一方の導電性無機物層は、厚さ3 ~ 3 0  $\mu$ mの銅箔、銅合金箔などが挙げられる。銅合金箔とは、銅とニッケル、シリコン、亜鉛、すず、ベリリウム等の異種の元素からなる合金で、銅含有率7 0 %以上のものをいう。

これらステンレス箔及び銅合金箔については接着力等を向上させるため表面処理を施してもよい。

上記積層体における絶縁層は、絶縁性を有する物質であれば、特に限定されないが、薄膜での絶縁性と耐熱性の観点からポリイミド樹脂を少なくとも1層以上含むことが好ましい。また、導電性無機物層との接着性を向上させる目的から絶縁層を構成する複数層の絶縁ユニット層が積層されていても差し支えない。たとえば、接着性絶縁層を含んでも良い。その場合、耐熱性・絶縁性の観点から全ての層がポリイミドであることが好ましい。また、それら各層は、求められる特性に応じ全て異なる組成のものでも良いし、同じ組成のものが複数層用いられても良い。そのような例として、ステンレスー接着性ポリイミドAー低膨張性ポリイミドー接着性ポリイミドBー銅からなる積層体が挙げられ、接着性ポリイミドAとBは、それぞれ被着体である導電性無機物層が、ステンレスと銅と異なるため、それぞれ各被着体と良好に接着する組成に調整する必要性から異なった組成となっている。

上記積層体の絶縁層は、絶縁層を構成する少なくとも1層が有機物と無機物の複合体であってもよい。該複合体は、例えば、マトリクス樹脂層中に無機フィラー等の無機物微粒子が分散されたもの、或いはガラスクロス等の繊維シートにマトリクス樹脂が含浸されたもの等が挙げられる。

また、基板の反り防止の観点から、絶縁層のうち少なくとも1層は、導電性無機物層との熱膨張率（線熱膨張係数）が、比較的似通ったものを用いるのが好ましく（特開昭6 0 - 1 5 7 2 8 6 号公報参照）、その熱膨張率の差の許容範囲は、

±15 ppmである。さらに、一般に導電性無機物は30 ppm以下の熱膨張率であることから、より好ましくは30 ppm以下の熱膨張率を有する絶縁層を用いると良い。また、より厳しく反りの発生を抑えたい場合は、30 ppm以下の絶縁層の総厚が、全絶縁層の総厚の1/2以上であることが好ましい。

積層体における絶縁層が、特に、複数層あるポリイミド層のエッチング特性は重要である。本発明に用いる積層体における絶縁層が、二層以上の絶縁ユニット層からなるものは、ウェットエッチング時の各層のエッチングレートの大きいものと小さいものの比が6:1~1:1、好ましくは4:1~1:1の範囲内にあるものが望ましい。この範囲内のエッチングレートを持つ各絶縁ユニット層を選択すれば、絶縁層が良好なエッチング形状となる。したがって、従来、厳しいスペックが求められているワイヤレスサスペンション用の積層体でもウェットエッチングが精度良く行えるので、ドライエッチングに比べて短時間のエッチングが可能で生産性が良い。

また、絶縁層の総厚みは、3 μm~500 μmであることが望ましい。さらに、生産性の観点から、且つ、ドライフィルムレジストのエッチング液に対する耐性の観点から、10秒以上30分以内のウェットエッチング加工時間であることが好ましく、10秒以上15分以内、さらに好ましくは10秒以上10分以内、最も好ましくは10秒以上5分以内であることが望ましい。30分間を超えるエッチング条件だと、エッチング液が強アルカリであるので、ドライフィルムレジストがエッチング時に剥離してしまい、所望のエッチングパターンの形成ができなくなるからである。ウェットエッチング加工を行う条件でのエッチングレートが大きく、30分で500 μm以上の絶縁層のエッチングができる場合は、絶縁層の厚みは500 μmでも良く、逆にエッチングレートが小さく30分かけても500 μmをエッチングできない場合は、30分かけて絶縁層をエッチングできる厚さまでが許容範囲である。具体的に例示すると、絶縁層のエッチングレートが20 μm/minである場合は600 μmまでが絶縁層の厚さの許容範囲であり、エッチングレートが2 μm/minである場合には60 μmまでが許容範囲である。

絶縁層のウェットエッチングとは、アルカリ溶液での絶縁層としてのポリイミ



ドのエッチングを例にとると、イミド結合が溶液中の水酸化物イオンと反応して開環し、ポリアミック酸になる。この状態でも、ポリイミドの時よりはアルカリ溶液に溶解しやすくなるが、さらに、アミック酸のアミド基が水酸化物イオンの攻撃を受け、加水分解されポリマーの分子量が下がることで溶解性が向上する。また分子鎖中に加水分解されやすい基を有している場合はそこが加水分解される時もある。一般に同一の構造、同一の製造条件で作製された絶縁層の場合、近似的にその速さは、水酸化物イオンがポリイミドのイミド結合に衝突する回数に比例し、これは熱力学的に温度と共に指数関数的に増大する。

このメカニズムにより、直鎖上のポリマーである場合は、実用的な分子量の範囲であれば、エッチングレートにはそれほど分子量の影響が出てこないと思われ、実際、発明者らの行なった実験でも上記の仮説を補強するデータが出ている。

本発明に使用される出発原料としての積層体において、絶縁層を構成する接着性絶縁層とは、主にポリイミドやそれに類する樹脂であるが、特に限定されず、耐熱性や絶縁性を有する樹脂であればよい（イミド結合の有無によらない）。本発明で接着性ポリイミドとは被着体との密着力を  $100\text{ g/cm}$  以上を有するポリイミドの事で、主に熱可塑性ポリイミドが用いられるが特に限定されない。

本発明に使用される出発原料としての積層体は、導電性無機物層に直接絶縁層の溶液を1層以上塗布・積層することにより絶縁層を形成し、それと、もう一方の導電性無機物層を積層後、熱圧着することで作製したもの（キャスト法）でも、予め用意された絶縁層としてのコアフィルムに接着性絶縁層を形成し、その上下に導電性無機物層を積層し熱圧着して作製したもの（フィルム法）または、接着性絶縁層を絶縁フィルム上に形成後、蒸着やスパッタ・めっき等で導電性無機物層を形成したもの等、最終的な積層体の層構成さえ同じであれば、その作製方法によらず、目的となる製品の要求性能に合わせて、適宜選択できる。

目的とする電子部品が、圧延銅箔やステンレスなど、めっきにより形成できない導電性無機物層が必須の成分である場合は熱圧着により導電性無機物層を形成する方法により作成された積層体を用いるのが好ましく、配線幅が  $1\text{ }\mu\text{m}$  以下の非常に微細な導電性無機物層のパターニングが必要となる場合には、スパッタやめっきにより導電性無機物層が薄く形成された積層体を用いるのが好ましい。

導電性無機物層を含めた積層体全体の厚さは、用いる用途により多様であるが、 $5\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ までの範囲が好ましい。特に、積層体における導電性無機物層全てが金属である場合は、 $5\mu\text{m}$ から $1000\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $5\sim 500\mu\text{m}$ の範囲が特に好ましい。

#### ドライフィルムレジスト

本発明に使用されるドライフィルムレジストには、紫外線（電磁波）を照射することで、現像液に対する溶解性が変化する物質が挙げられる。ドライフィルムレジストとは、所望のパターンの露光マスクを通して紫外線（電磁波）を照射することで露光部と未露光部でのパターンニングが可能である感光性樹脂組成物が、フィルム状に成形されたものを言う。露光部が現像液に溶出するポジ型と未露光部が現像液に溶出するネガ型があり、本発明には後記する要求物性を満たしていれば、どちらを用いても良い。

本発明に使用されるドライフィルムレジストは、具体的には、高分子バインダー、単官能、及び／または多官能モノマー、光重合開始剤、その他添加剤の配合により得られ、通常、それらの混合溶液をフィルムのような基材に塗布して製造することができる。

本発明に使用されるドライフィルムレジストの一成分としての前記高分子バインダーは、ドライフィルムレジストの形態を保持する目的、また、現像性を付与する目的などでドライフィルムレジストに混入され、いわゆる、ドライフィルムレジストの骨組に当たる成分である。このような高分子バインダーとしては、主にアクリル系樹脂を用いることができ、その他にもポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリアリルアミン等を用いることができるが、しかしながら、特に限定されない。また、ドライフィルムレジストとして形状を保持しなければならないことから、高分子バインダーの重量平均分子量は、 $6000$ 以上であることが好ましく、現像性の観点から重量平均分子量が $100000$ 以下であることが好ましいが、特に限定されない。

本発明に使用されるドライフィルムレジストの一成分としての高分子バインダーには、現像性を付与するために、アルカリ現像の場合は酸性の官能基、酸現像の場合は塩基性の官能基が導入される場合が多い。該官能基として、多官能モノ

マー、および単官能モノマーは、紫外線等が照射されることにより光重合開始剤が発生させたラジカルにより、高分子バインダーや他の多官能モノマーと反応し、架橋構造を形成することで、ドライフィルムレジストの溶解性を減少させる働きがある。

このような官能基の具体例には、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチルトリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパン、及びウレタン基を含有する多官能(メタ)アクリレート、ビスフェノールAを構造中に含んだ多官能メタクリレートまたはアクリレート等が挙げられるが、特に限定されない。

本発明に使用されるドライフィルムレジストの一成分としての光重合開始剤は、電磁波、特に、紫外線を吸収し、解裂、及び/または他分子からの水素引きぬきを行い、ラジカルを発生させるものであり、例えば、2-エチルアントラキノン、オクタエチルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、2, 3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1, 4-ナフトキノン、9, 10-フェナントラキノン、2-メチル1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジメチルアントラキノン、3-クロロ-2-メチルアントラキノンなどのキノン類；ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン[4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン]、4, 4'-ビス(ジエチルア

ミノ) ベンゾフェノンなどの芳香族ケトン類; ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾインなどのベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、2-( $\alpha$ -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体等のビイミダゾール化合物; チオキサントン類とアルキルアミノ安息香酸の組み合わせ、例えば、エチルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチル、2-クロルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチル、イソプロピルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチルとの組み合わせ、また、2-( $\alpha$ -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体とミヒラーズケトンとの組み合わせ; 9-フェニルアクリジン等のアクリジン類、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2- $\alpha$ -ベンゾイルオキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-( $\alpha$ -エトキシカルボニル)オキシム等のオキシムエステル類等が挙げられるが、特に限定されない。

その他、本発明に使用されるドライフィルムレジストの添加剤としては、照射された電磁波の吸収効率を高める色素や、ドライフィルム自体に柔軟性を与える可塑剤、等が挙げられるが、特に限定されない。

本発明に使用されるドライフィルムレジストには、アルカリ水溶液により現像と剥離が行えるものが好ましいが、エッチング液に耐性を持ち絶縁層をウェットエッチングしている間、パターン形状を保持することができるものであれば、特に限定されない。たとえば、アルカリ水溶液により現像・剥離が行えるのは、旭化成工業株式会社製サンフォートシリーズ(商品名)、ニチゴーモートン社製ALPHOシリーズ(商品名)、LAMINARシリーズ(商品名)などが挙げられる。また、市販の乳酸現像・乳酸剥離タイプのドライフィルムレジスト SFP-00GI-25AR(商品名: 新日鐵化学株式会社製)なども使用可能である。

本発明に使用される積層体における絶縁層のウェットエッチングは、絶縁層表面に導電性無機物層の配線等の凹凸が形成されている場合が多く、その場合、用いるドライフィルムレジストの膜厚は、導電性無機物層の厚みの1.1倍以上であることが望ましい。1.1倍未満だと、ドライフィルムレジストのラミネート

後に基板の凸部がドライフィルムレジストを突き破って露出する恐れがあり、エッチング形状不良の原因となる。簡便に表記すると、ドライフィルムレジストの膜厚は、ドライフィルムレジストによりパターンを形成する側の導電性無機物層のパターンの厚さの最大値の1.1倍以上の範囲であれば良好なパターン形状が得られる。

通常、市販のドライフィルムレジストのアスペクト比は、2～1程度であり、細線をパターンニングするには、薄ければ薄いほど有利であるが、上記のような問題があるため、積層体に設けられた導電性無機物層より厚いことが必要である。

ドライフィルムレジストのラミネート手法は、通常ロールプレス、面プレス等公知のラミネート方法を用いることができる。

本発明に用いる積層体の絶縁層が薄く、無機物層を所望の形状にパターンニングした状態では、積層体の剛性が低い場合には、ロールプレスによりドライフィルムレジストを積層体にラミネートすると、枚葉のシート毎に加工した場合、シートのラミネートされた積層体が反ってしまうという問題がある。基板が反ると、その後、露光を行うときにアライメントに大きなずれが生じる。このずれは、導電性無機物層のパターンと絶縁層のパターンのずれの原因になるため、できうる限り小さいものにしなければならない。そのため、シート上の積層体にドライフィルムレジストをラミネートする場合には、面プレスを用いるのが精度良く設計どおりの製品を作製するのに好ましい。

また、ドライフィルムレジストをエッチングされた導電性無機物層上にラミネートする際に、気泡の混入があると、例えば、エッチングにより導電性無機物層の凹凸の淵の箇所において、ドライフィルムレジストの間に気泡が内包されると、その部分が密着不良となり、エッチング形状に不良が出る。ウェットエッチングは、ドライプロセスであるプラズマエッチングよりも数十倍エッチング速度が大きいいため、このような密着不良があると通常エッチングされない部位までエッチングされやすく、パターン不良がドライプロセス以上に広範囲にわたる。このため、高精度のパターンニングを要求される製品の場合には、このラミネート工程を減圧状態乃至真空状態、好ましくは、80KPa（≒600mmHg）以下、さらに好ましくは40KPa（≒300mmHg）以下、最も好ましくは、6.7

KPa ( $\approx 50$  mmHg) 以下の蒸気圧で行うことが気泡除去に望ましい。

ところで、表面が平滑なドライフィルムレジストを用いる場合には、減圧の面プレスを行っても、基板表面の約20%以上が気泡となることがある。このような場合には、表面に微細な凹凸が施されているようなドライフィルムレジストを用い、基板側に凹凸を向けるようにしてラミネートすると、微細な凹凸が気泡の逃げる通路となり、この現象が発生せず、気泡の除去に非常に有効である。

つまり、シート毎の処理でドライフィルムレジストをラミネートする場合に、寸法精度の良い製品を作製するには、減圧下における面プレスを実施すること、及び表面に凹凸が施されているドライフィルムレジストを用いることが好ましい態様となる。

ドライフィルムレジスト表面に施された凹凸は、その表面粗さ $R_z$ が $0.5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、その凹凸を形成する手法は、感光性樹脂組成物を塗布又は成形によりドライフィルムレジストにした後に、エンボス加工を施すことにより、或いは予め凹凸のついたフィルムに感光性樹脂組成物の溶液を塗布し、乾燥させることによって、凹凸が形成されたドライフィルムレジストを得てもよいが、その手法に関しては特に限定されない。

#### ラミネート手法

精密な加工精度を要求される場合ドライフィルムレジストをラミネートする条件は、 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲の温度、 $0.05 \sim 0.3\text{MPa}$  ( $0.5 \sim 3\text{kgf/cm}^2$ ) の範囲の圧力で実施するのが好ましい。また、その時の雰囲気は減圧状態乃至真空状態、好ましくは、 $80\text{KPa}$  ( $\approx 600\text{mmHg}$ ) 以下、さらに好ましくは $40\text{KPa}$  ( $\approx 300\text{mmHg}$ ) 以下、最も好ましくは、 $6.7\text{KPa}$  ( $\approx 50\text{mmHg}$ ) 以下の蒸気圧であることが望ましい。加工する積層体のシートサイズにより真空吸引時間を調整するが、圧着時にドライフィルムレジストと積層体のシート間に気泡が残らないように、時間を設定する。また、ラミネート条件は、使用するドライフィルムレジストの $T_g$ により異なり、導電性無機物層のパターン間を十分に被覆できる温度でラミネートを行う。このとき、温度を高くしすぎると露光時の感度が不安定になるので注意する。

ドライフィルムレジストの現像と剥離は、用いるドライフィルムレジストに対

応した現像液または剥離液を用い、その推奨条件で行うのが好ましいが、特に限定されない。先に述べたように、廃棄物処理の観点から、無機アルカリ水溶液による現像が好ましい。現像方法は、ディップ法でもスプレー法でも、液中スプレー法でも良く、特に限定されない。

ドライフィルムレジストをポリイミドのウェットエッチングに用いる場合には、エッチング液の成分が非常に反応性の高い成分を高濃度で含有しているため、ドライフィルムレジストがパターンを保持するのが他の場合に比べて困難である。そのような場合、ドライフィルムレジストをラミネートし、露光現像後、パターンが形成された状態で、加熱するか、ネガ型のドライフィルムレジストの場合には、再び、電離放射線、好ましくは、紫外線を照射すると、ドライフィルムレジストのパターンが強固になり、エッチング液に接触しても形状を保持する時間が長くなる。

加熱する条件としては、 $30^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $70^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、処理時間は、10秒～20分の間が適当である。手法としては、ホットプレート上に静置する方法、オープンに投入する方法、熱風で処理する方法、赤外線ヒータを用いる方法等が挙げられるが特に限定されない。

また、レジストパターンの形成後に紫外線（電磁波）を照射することで、パターン保持性を向上させる場合には、パターン露光時と同様の波長で、5 mJ以上のエネルギーの照射を行うと良い。

ここで、ドライフィルムレジストが充分積層体に密着していないとウェットエッチングを行ったときに、ドライフィルムレジストが剥離してしまう。そこで、最低 $200\text{ g/cm}$ 以上の $90^{\circ}$ 剥離強度を保持しているのが好ましい。

また、熱プレスにより作製された積層体に多く見られるが、積層体を形成する無機物表面に密着力向上のために粗化処理が行われており、その粗化面が絶縁層に転写されている場合は、その凹凸にドライフィルムが食い込む為、密着力が得やすいので好ましい。

### エッチング液

本発明に使用されるドライフィルムレジストに適用可能なエッチング液には、従来技術の欄で述べたような種々のエッチング液が使用できる。しかし、本発明

の電子部品の製造方法は、高い生産性でかつ、低いプロセスコスト（装置コスト・維持管理コスト・廃棄物処理コスト）、低毒性であることを目的とするものである。エッチング液は低毒性で、且つ高寿命であることが望ましい。毒性の高いヒドラジンは含まないものであることが好ましいが、エッチング液に対して、重量で10wt%以下であれば添加剤と言う観点で含んでも良い。ヒドラジンが10%を超えると、エッチングを行ったときの形状が不安定になりやすく、工程の管理が難しくなる。これは、特開平5-301981号公報に述べられているようにヒドラジンは、エッチングの挙動が不安定であるためであり、ヒドラジン含有量が少ない方が工程管理上・作業環境上も好ましい。

本発明に使用されるドライフィルムレジストに適用可能なエッチング液は、該ドライフィルムレジストが形状を保持可能な時間内に、ポリイミドがエッチングできるだけの充分なエッチング速度を有していなければならない。具体的には、特開平10-97081号公報と特開平10-195214号公報に開示されている無機アルカリを主成分としたアルカリ水溶液が、もっとも好ましい。本発明で利用できるエッチング液は、基本的には無機アルカリ・脂肪族アミン（ジアミン）・脂肪族アルコール・脂肪族アミノアルコールの単独、またはそれらの混合の水溶液に、尿素や有機極性溶媒が添加してあるものが挙げられる。

エッチングにおける処理温度は、用いるエッチング液の凝固点、または、沈殿が生じる温度より高く、沸点よりも低い温度の範囲であればよいが、生産性や工程管理上の関係から、10℃～120℃、好ましくは30℃～95℃、より好ましくは50℃～90℃である。処理を行う温度で揮発する成分が含まれているエッチング液の場合は、長時間処理を継続すると、エッチング液の組成が変化してしまうことがあるため、処理温度はできるだけエッチング液の内容成分が揮発しない温度で行うのが好ましいが、必ずしもその温度で行う必要はない。

エッチング浴内の温度分布は小さければ小さいほど良いが、±1℃の範囲で維持されているのが好ましく、±0.5℃の範囲で維持されているのがより好ましい。

これまでの知見から温度が高くなればなるほど、ポリイミドのウェットエッチングのメカニズムから、指数関数的にエッチングレートが大きくなることが確認



されている。エッチングレートが大きい条件で処理を行えば行うほど、温度に対するエッチングレートの違いが大きくなるため、エッチング浴内で温度分布があると基板面内でのパターン精度のばらつきが大きくなる。絶縁層のエッチングレートが大きい場合に特に顕著であり、極力温度分布を小さくすることが均一な加工を行う上で効果がある。

エッチングを行う方法は、ディップ法、スプレー法、液中スプレー法、ディップ+超音波照射法等が挙げられるが、スプレー法の場合、エッチング液からの内容成分の揮発が多く、液の管理が困難になる。好ましくはディップ法、または液中スプレー法であり、エッチング形状のテーバー角をより小さくするためには、液中スプレー法が好ましい。

エッチング液中において超音波を照射する場合には、超音波照射により、ドライフィルムレジストが部分的に剥離し、エッチング形状が不良とならないように超音波条件を考慮する必要がある。

積層体のエッチング処理中は、積層体を垂直に立てた状態で処理を行っても良いし、水平にした状態で処理を行っても良い。垂直に立てて処理を行うとエッチング終了後にエッチング浴から取り出したときに、エッチング液の切れが良く、エッチング液のロスが少ない。水平にして処理を行うと、水平連続搬送が可能となり量産性により適しているし、また、エッチング液の温度分布が小さくなる利点がある。

#### ドライフィルムレジストの剥離

ドライフィルムレジストの剥離は、用いるドライフィルムレジストの剥離の推奨条件を用いるが、使用する絶縁層であるポリイミド等がアルカリ耐性に乏しい場合は、エタノールアミン等の有機アルカリを使用すると良い。ドライフィルムレジストの剥離の手法は、通常、薬液のスプレー剥離が用いられることが多いが、ディップ法でも超音波照射によるものでもよい。

また、熱プレスにより作製された積層体に多く見られるが、積層体を形成する導電性無機物層表面に密着力向上のために粗化処理が行われており、その粗化面が絶縁層に転写されている場合は、その粗化面にドライフィルムレジストが埋め込まれているので、通常よりも条件を激しくする必要がある。また、前記の

エッチング液耐性向上処理を行った場合も同様である。

### 実施例A

#### エッチング性試験

銅側の接着性絶縁層に使用する熱可塑性ポリイミドA、SUS側の接着性絶縁層に使用する熱可塑性ポリイミドBと、コア絶縁層に使用する低膨張性ポリイミドを用意した。エッチング試験に用いたエッチング液は、東レエンジニアリング株式会社製アルカリーアミン系ポリイミドエッチング液 TPE-3000（商品名）を用意した。

それらの各樹脂をそれぞれ、15cm×15cmの大きさの膜厚の20μmのSUS304箔上にバーコートで膜厚20μm～40μmにコーティングし、熱処理を加えることで、SUS上に各ポリイミド膜を作製した。それらの塗布物を長さ約1.5cm、幅約2cmに切り出し、中心部にカッターナイフで傷をつけた後に、膜厚を触針式膜厚計デックタックにて測定し、初期の膜厚とした。その後、80℃に調節されたマグネチックスターラーにて渦ができる程度に攪拌されたポリイミドエッチング液を TPE-3000に、浸漬し時間毎に初期膜厚を測定した場所と同じ場所の膜厚をデックタックにて測定し、初期の膜厚から浸漬後の膜厚を差し引いたものを、膜減り量とし、エッチングレートを求めた。その結果を下記の表Aに示す。

表A1

サンプル	エッチングレート (μm/min)
低膨張性ポリイミド	14.8
熱可塑性ポリイミドA（銅側）	14.8
熱可塑性ポリイミドB（SUS側）	8.3

上記各ポリイミドを用いてSUS304 H-TA 箔（商品名、新日本製鉄（株）製、厚さ20μm）－熱可塑性ポリイミドB（厚み1.5μm）－低膨張性ポリイミド（厚み14.5μm）－熱可塑性ポリイミドA（厚み1.5μm）

一圧延銅箔C7025（商品名、オーリン社製、厚さ $18\mu\text{m}$ ）からなる層構成の積層体を作製し、以下の実験に用いた。

#### 発塵性評価

前記積層体を、SUS側をマスクして、塩化第二鉄溶液に浸漬し、銅箔をエッチングした。このようにして露出させた接着層面に厚み $50\mu\text{m}$ のアルカリ現像型ドライフィルムレジストを熱ラミネーターにより、 $6.5\text{m}/\text{min}$ の速さで、ロールの表面の温度 $105^\circ\text{C}$ で、 $2\sim 4\text{Kg}/\text{cm}$ の線圧でラミネート後、15分間室温で放置した。その後、所定のマスクを用いて密着露光機で $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 露光した。室温で15分間放置後、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 1重量%水溶液で、 $30^\circ\text{C}$ 、スプレー圧 $2\text{Kg}$ で40秒間ドライフィルムレジストを現像した。その後、乾燥し、 $70^\circ\text{C}$ でマグネチックスターラーで渦ができるほど攪拌したポリイミド用エッチング液TPE-3000（商品名、東レエンジニアリング社製）に浸漬し、マスクの形状にきれいにポリイミド膜が除去された時点で、取り出し、 $50^\circ\text{C}$ の3重量% $\text{NaOH}$ 水溶液で、スプレー圧 $1\text{Kg}$ でドライフィルムレジストを剥離して絶縁層を作製した。このようにして得られた絶縁層を圧力 $25\sim 30\text{Pa}$ 、プロセスガス $\text{NF}_3/\text{O}_2=10/90\%$ 、周波数 $40\text{kHz}$ にてプラズマ処理を行い、その前後のサンプル（プラズマ処理前をサンプルA、プラズマ処理後をサンプルBとする）について以下の手順で、発塵量を測定した。

予めろ過した蒸留水（以下ブランクとする）及び十分に洗浄したビーカー、ピンセットを準備した。

上記工程で得られた各サンプルから無作為に選んだ絶縁層（各4パターン分）を、ビーカーに入れ、一定量のブランクを注ぎ、超音波照射装置内に置き、超音波を1分間照射した（抽出）。超音波照射後、装置からビーカーを取出し、サンプルをピンセットで取り出した。取り出した後の抽出液 $30\text{ml}$ を、HIA/ROYCO社製液体用自動微粒子測定装置、吸引方式セミオートサンプリング装置、レーザーダイオード光遮断方式センサを装備した測定装置にセットし、パーティクル量を測定した。サンプルを入れずに同様の測定を行った結果をブランク値とした。測定装置の洗浄は測定毎に行った。測定値からブランク値を差し引いたものをサンプル測定結果とした。測定は、一つのサンプルあたり5回行い、そ

の平均値を最終測定結果とした。上記のようにして得られたプラズマ処理前サンプルAとプラズマ処理後サンプルBの測定値を下記の表A 2に示す。各サンプル欄のパーティクル量は4パターンの平均を示す。

表A 2

粒径 ( $\mu\text{m}$ )	サンプルA (個)	サンプルB (個)
0.5 $\mu\text{m}$	7 1 1 7 7	5 6 0 0 0
1.0 $\mu\text{m}$	8 6 8 3	2 8 0 0
2.0 $\mu\text{m}$	3 3 1 1	1 2 0 0
3.0 $\mu\text{m}$	8 8 0	4 5 0
5.0 $\mu\text{m}$	3 0 6	1 4 0
10.0 $\mu\text{m}$	1 2 1	1 8
15.0 $\mu\text{m}$	5 2	5
25.0 $\mu\text{m}$	1 2	1

表A 2によれば、プラズマ処理を行ったサンプルBの方がプラズマ処理を行わないサンプルAよりも発塵量が少ないことが分かる。

本発明の絶縁体によれば、ウエットプロセスによりパターンニングされた絶縁層に、プラズマ処理が行われているので、エッチング液に接触した絶縁層の端面は超音波照射しても発塵が抑制されており、表面が改質されている。したがって、本発明の絶縁体を電子回路部品に適用した場合には、発塵の少ないものとなり、ウエットプロセスを適用した電子回路部品の信頼性を高める。特に、ハードディスクドライブ用サスペンションは、エッチングにより除去される絶縁層の面積が広く、しかも微細なパターンが必要とされていることから、ウエットエッチングを適用する効果が大であるが、本発明の絶縁体はウエットエッチングの信頼性を高めているので、ハードディスクドライブ用サスペンションの絶縁層に好適である。

### 実施例B

#### エッチング性試験

銅側の接着性絶縁層に使用する熱可塑性ポリイミドA、SUS側の接着性絶縁

層に使用する熱可塑性ポリイミドBと、コア絶縁層に使用する低膨張性ポリイミドを用意した。エッチング試験に用いたエッチング液は、東レエンジニアリング株式会社製アルカリーアミン系ポリイミドエッチング液 TPE-3000（商品名）を用意した。

それらの各樹脂をそれぞれ、15 cm×15 cmの大きさの膜厚の20  $\mu$ mのSUS304箔上にバーコートで膜厚20  $\mu$ m～40  $\mu$ mにコーティングし、熱処理を加えることで、SUS上に各ポリイミド膜を作製した。それらの塗布物を長さ約1.5 cm、幅約2 cmに切り出し、中心部にカッターナイフで傷をつけた後に、膜厚を触針式膜厚計デックタックにて測定し、初期の膜厚とした。その後、80℃に調節されたマグネチックスターラーにて渦ができる程度に攪拌されたポリイミドエッチング液を TPE-3000に、浸漬し時間毎に初期膜厚を測定した場所と同じ場所の膜厚をデックタックにて測定し、初期の膜厚から浸漬後の膜厚を差し引いたものを、膜減り量とし、エッチングレート求めた。その結果を下記の表B1に示す。

表B1

サンプル	エッチングレート ( $\mu$ m/min)
低膨張性ポリイミド	14.8
熱可塑性ポリイミドA（銅側）	14.8
熱可塑性ポリイミドB（SUS側）	8.3

上記各ポリイミドを用いてSUS304 H-TA 箔（商品名、新日本製鉄（株）製、厚さ20  $\mu$ m）－熱可塑性ポリイミドB（厚み1.5  $\mu$ m）－低膨張性ポリイミド（厚み14.5  $\mu$ m）－熱可塑性ポリイミドA（厚み1.5  $\mu$ m）－圧延銅箔C7025（商品名、オーリン社製、厚さ18  $\mu$ m）からなる層構成の積層体を作製し、以下の実験に用いた。

#### 発塵性評価

前記積層体を、SUS側をマスクして、塩化第二鉄溶液に浸漬し、銅箔をエッチングした。このようにして露出させた接着層面に厚み50  $\mu$ mのアルカリ現像

型ドライフィルムレジストを熱ラミネーターにより、 $6.5\text{ m/min}$ の速さで、ロールの表面の温度 $105^{\circ}\text{C}$ で、 $2\sim 4\text{ Kg/cm}$ の線圧でラミネート後、15分間室温で放置した。その後、所定のマスクを用いて密着露光機で $100\text{ mJ/cm}^2$ 露光した。室温で15分間放置後、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 1重量%水溶液で、 $30^{\circ}\text{C}$ 、スプレー圧 $2\text{ Kg}$ で40秒間ドライフィルムレジストを現像した。その後、乾燥し、 $70^{\circ}\text{C}$ でマグネチックスターラーで渦ができるほど攪拌したポリイミド用エッチング液TPE-3000（商品名、東レエンジニアリング社製）に浸漬し、マスクの形状にきれいにポリイミド膜が除去された時点で、取り出し、 $50^{\circ}\text{C}$ の3重量% $\text{NaOH}$ 水溶液で、スプレー圧 $1\text{ Kg}$ でドライフィルムレジストを剥離して絶縁層を作製した。このようにして得られた絶縁層をタバイエスベック社製クリーンオープンに $200^{\circ}\text{C}$ で10分間投入して熱処理を行い、その前後のサンプル（熱処理前をサンプルA、熱処理後をサンプルBとする）について以下の手順で、発塵量を測定した。

予めろ過した蒸留水（以下ブランクとする）及び十分に洗浄したビーカー、ピンセットを準備した。

上記工程で得られた各サンプルから無作為に選んだ絶縁層（各4パターン分）を、ビーカーに入れ、一定量のブランクを注ぎ、超音波照射装置内に置き、超音波を1分間照射した（抽出）。超音波照射後、装置からビーカーを取出し、サンプルをピンセットで取り出した。取り出した後の抽出液 $30\text{ ml}$ を、H I A C / R O Y C O社製液体用自動微粒子測定装置、吸引方式セミオートサンプリング装置、レーザーダイオード光遮断方式センサを装備した測定装置にセットし、パーティクル量を測定した。サンプルを入れずに同様の測定を行った結果をブランク値とした。測定装置の洗浄は測定毎に行った。測定値からブランク値を差し引いたものをサンプル測定結果とした。測定は、一つのサンプルあたり5回行い、その平均値を最終測定結果とした。上記のようにして得られた熱処理前サンプルAと熱処理後サンプルBの測定値を下記の表B2に示す。各サンプル欄のパーティクル量は4パターンの平均を示す。

表B 2

粒径 ( $\mu\text{m}$ )	サンプルA (個)	サンプルB (個)
0.5 $\mu\text{m}$	7 1 0 0 0	5 6 0 0 0
1.0 $\mu\text{m}$	8 7 0 0	3 9 0 0
2.0 $\mu\text{m}$	3 3 0 0	2 3 0 0
3.0 $\mu\text{m}$	8 8 0	5 2 0
5.0 $\mu\text{m}$	3 0 0	1 9 0
10.0 $\mu\text{m}$	1 2 0	7 8
15.0 $\mu\text{m}$	5 2	2 0
25.0 $\mu\text{m}$	1 2	1

表B 2によれば、熱処理を行ったサンプルBの方が熱処理を行わないサンプルAよりも発塵量が少ないことが分かる。

本発明の絶縁体によれば、ウエットプロセスによりパターニングされた絶縁層に、熱処理が行われているので、エッチング液に接触した絶縁層の端面は超音波照射しても発塵が抑制されており、表面が改質されている。したがって、本発明の絶縁体を電子回路部品に適用した場合には、発塵の少ないものとなり、ウエットプロセスを適用した電子回路部品の信頼性を高める。特に、ハードディスクドライブ用サスペンションは、エッチングにより除去される絶縁層の面積が広く、しかも微細なパターンが必要とされていることから、ウエットエッチングを適用する効果が大であるが、本発明の絶縁体はウエットエッチングの信頼性を高めているので、ハードディスクドライブ用サスペンションの絶縁層に好適である。

### 実施例 C

#### エッチング性試験

銅側の接着性絶縁層に使用する熱可塑性ポリイミドA、SUS側の接着性絶縁層に使用する熱可塑性ポリイミドBと、コア絶縁層に使用する低膨張性ポリイミドを用意した。エッチング試験に用いたエッチング液は、東レエンジニアリング株式会社製アルカリ－アミン系ポリイミドエッチング液 TPE-3000（商品名）を用意した。

それらの各樹脂をそれぞれ、15 cm×15 cmの大きさの膜厚の20  $\mu\text{m}$ の

SUS304箔上にバーコートで膜厚 $20\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ にコーティングし、熱処理を加えることで、SUS上に各ポリイミド膜を作製した。それらの塗布物を長さ約 $1.5\text{cm}$ 、幅約 $2\text{cm}$ に切り出し、中心部にカッターナイフで傷をつけた後に、膜厚を触針式膜厚計デックタックにて測定し、初期の膜厚とした。その後、 $80^{\circ}\text{C}$ に調節されたマグネチックスターラーにて渦ができる程度に攪拌されたポリイミドエッチング液をTPE-3000に、浸漬し時間毎に初期膜厚を測定した場所と同じ場所の膜厚をデックタックにて測定し、初期の膜厚から浸漬後の膜厚を差し引いたものを、膜減り量とし、エッチングレートを求めた。その結果を下記の表C1に示す。

表C1

サンプル	エッチングレート ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )
低膨張性ポリイミド	14.8
熱可塑性ポリイミドA (銅側)	14.8
熱可塑性ポリイミドB (SUS側)	8.3

上記各ポリイミドを用いてSUS304 H-TA 箔（商品名、新日本製鉄（株）製、厚さ $20\mu\text{m}$ ）－熱可塑性ポリイミドB（厚み $1.5\mu\text{m}$ ）－低膨張性ポリイミド（厚み $14.5\mu\text{m}$ ）－熱可塑性ポリイミドA（厚み $1.5\mu\text{m}$ ）－圧延銅箔C7025（商品名、オーリン社製、厚さ $18\mu\text{m}$ ）からなる層構成の積層体を作製し、以下の実験に用いた。

#### 発塵性評価

前記積層体を、SUS側をマスクして、塩化第二鉄溶液に浸漬し、銅箔をエッチングした。このようにして露出させた接着層面に厚み $50\mu\text{m}$ のアルカリ現像型ドライフィルムレジストを熱ラミネーターにより、 $6.5\text{m}/\text{min}$ の速さで、ロールの表面の温度 $105^{\circ}\text{C}$ で、 $2\sim 4\text{Kg}/\text{cm}$ の線圧でラミネート後、15分間室温で放置した。その後、所定のマスクを用いて密着露光機で $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 露光した。室温で15分間放置後、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 1重量%水溶液で、 $30^{\circ}\text{C}$ 、スプレー圧 $2\text{Kg}$ で40秒間ドライフィルムレジストを現像した。その後、乾燥



し、70℃でマグネチックスターラーで渦ができるほど攪拌したポリイミド用エッチング液TPE-3000（商品名、東レエンジニアリング社製）に浸漬し、マスクの形状にきれいにポリイミド膜が除去された時点で、取り出し、50℃の3重量%NaOH水溶液で、スプレー圧1Kgでドライフィルムレジストを剥離して絶縁層を作製した。このようにして得られた絶縁層を室温で攪拌した処理液中に3分間浸漬した後、60℃の水で洗浄を行い、乾燥させた。該処理液は予め無水酢酸500gとトリエチルアミン5gを混合し作製したものを使用した。該脱水触媒による処理の前後のサンプル（処理前をサンプルA、処理後をサンプルBとする）について以下の手順で、発塵量を測定した。

予め濾過した蒸留水（以下ブランクとする）及び十分に洗浄したビーカー、ピンセットを準備した。

上記工程で得られた各サンプルから無作為に選んだ絶縁層（各4パターン分）を、ビーカーに入れ、一定量のブランクを注ぎ、超音波照射装置内に置き、超音波を1分間照射した（抽出）。超音波照射後、装置からビーカーを取出し、サンプルをピンセットで取り出した。取り出した後の抽出液30mlを、HIAC/ROYCO社製液体用自動微粒子測定装置、吸引方式セミオートサンプリング装置、レーザーダイオード光遮断方式センサを装備した測定装置にセットし、パーティクル量を測定した。サンプルを入れずに同様の測定を行った結果をブランク値とした。測定装置の洗浄は測定毎に行った。測定値からブランク値を差し引いたものをサンプル測定結果とした。測定は、一つのサンプルあたり5回行い、その平均値を最終測定結果とした。上記のようにして得られた脱水触媒による処理前サンプルAと処理後サンプルBの測定値を下記の表C2に示す。各サンプル欄のパーティクル量は4パターンの平均を示す。

表C 2

粒径 ( $\mu\text{m}$ )	サンプルA (個)	サンプルB (個)
0.5 $\mu\text{m}$	7 1 1 7 7	5 6 0 0 0
1.0 $\mu\text{m}$	8 6 8 3	4 8 0 0
2.0 $\mu\text{m}$	3 3 1 1	1 8 0 0
3.0 $\mu\text{m}$	8 8 0	6 5 0
5.0 $\mu\text{m}$	3 0 6	2 4 0
10.0 $\mu\text{m}$	1 2 1	9 8
15.0 $\mu\text{m}$	5 2	3 5
25.0 $\mu\text{m}$	1 2	8

表C 2によれば、熱処理を行ったサンプルBの方が発塵量が少ないことが分かる。

本発明の絶縁体によれば、ウエットプロセスによりパターンニングされた絶縁層に、脱水触媒による処理が行われているので、エッチング液に接触した絶縁層の端面は超音波照射しても発塵が抑制されており、表面が改質されている。したがって、本発明の絶縁体を電子回路部品に適用した場合には、発塵の少ないものとなり、ウエットプロセスを適用した電子回路部品の信頼性を高める。特に、ハードディスクドライブ用サスペンションは、エッチングにより除去される絶縁層の面積が広く、しかも微細なパターンが必要とされていることから、ウエットエッチングを適用する効果が大であるが、本発明の絶縁体はウエットエッチングの信頼性を高めているので、ハードディスクドライブ用サスペンションの絶縁層に好適である。

#### 実施例D

##### ウエットエッチング可能な積層体

##### [エッチング性試験]

絶縁層を形成するためのサンプルを製造するために、接着性樹脂として三井化学株式会社製ポリアミック酸ワニス：PAA-A（商品名）、新日本理化株式会社製ポリイミドワニス：EN-20（商品名）を用意した。コアとなる低膨張性ポリイミドとしては、鐘淵化学株式会社製ポリイミドフィルム APIKAL

NPI（商品名、厚さ12.5 $\mu$ m）を用意した。エッチング試験に用いるエッチング液は、東レエンジニアリング株式会社製アルカリアミン系ポリイミドエッチング液TPE-3000（商品名）を用意した。

前記接着性樹脂ワニスEN-20（商品名）を15cm $\times$ 15cmの大きさの膜厚100 $\mu$ mのSUS304板上にスピンコートで膜厚20 $\mu$ m $\sim$ 40 $\mu$ mとなるようにコーティングし、180 $^{\circ}$ C30分間オーブンで乾燥した。PAA-A（商品名）は、アミック酸ワニスであるので120 $^{\circ}$ C15分間の乾燥工程において溶媒を除去した後、所定の操作をして熱イミド化してポリイミドとした。各乾燥物を長さ約1.5cm、幅約2cmに切り出し、中心部にカッターナイフで傷をつけた後に、膜厚を触針式膜厚計Dektak16000（商品名、Sloan Technology社製）にて測定し、初期の膜厚とした。その後、70 $^{\circ}$ Cに調節され、マグネチックスターラーにて渦ができる程度に攪拌されたポリイミドエッチング液TPE-3000（商品名、東レエンジニアリング株式会社製）に浸漬し、時間ごとに初期膜厚を測定した場所とほぼ同じ場所の膜厚を触針式膜厚計Dektak16000（商品名、Sloan Technology社製）にて測定し、初期の膜厚から浸漬後の膜厚を引いたものを、膜減り量とした。その1分間当たりの膜減り量をエッチングレート（単位： $\mu$ m/min）とした。その値を下記の表D1に示す。

表D1

サンプル名	エッチングレート（ $\mu$ m/min）
EN-20	約11 $\mu$ m/min
PAA-A	約1 $\mu$ m/min
APIKAL NPI	約20 $\mu$ m/min

#### [エッチング性評価]

厚み12.5 $\mu$ mのポリイミドフィルムであるAPIKAL NPIフィルム（商品名、鐘淵化学株式会社製）に、乾燥後の膜厚が1.5 $\mu$ m $\pm$ 0.3 $\mu$ mになるようにEN-20（商品名、新日本理化株式会社製ポリイミドワニス）を両

面に塗布し、前述の乾燥条件で乾燥した。得られたフィルムを接着層付きフィルムAとした。

同様に、厚み $12.5\mu\text{m}$ のAPIKAL NPIフィルム（商品名、鐘淵化学株式会社製）の両面にPAA-A（商品名、三井化学株式会社製）を塗布、成膜したものを接着層付きフィルムBとした。下記の表D2に接着層付きフィルムA及びBのエッチングレートの比を示す。

表D2

	エッチングレート		低膨張層の厚み ：接着層の総厚み	エッチングレートの比
	低膨張層	接着層		
接着層付きフィルムA	約 $20\mu\text{m}/\text{min}$	約 $11\mu\text{m}/\text{min}$	5 : 2	20 : 11
接着層付きフィルムB	約 $20\mu\text{m}/\text{min}$	約 $1\mu\text{m}/\text{min}$	5 : 2	20 : 1

前記各接着層付きフィルムA及びBを、厚み $20\mu\text{m}$ のSUS304HTA箔（商品名、新日本製鉄製）と、厚み $18\mu\text{m}$ （ $R_z=1.5\mu\text{m}$ ）のオーリン社製銅合金箔C7025（商品名）の間に挟み、 $20\text{Kg}/\text{cm}^2$ 圧力、 $270^\circ\text{C}$ で10分間、真空圧着し、SUS：絶縁層：銅からなる3層材を2種類作製した。得られた積層体を積層体A、積層体Bとした。

#### 【絶縁層のエッチング評価】

前記工程で得られた各積層体A及びBを、SUS側をマスクして、塩化第二鉄溶液に浸漬し、銅箔をエッチングした。その後、乾燥し、適当な大きさに裁断した後、 $70^\circ\text{C}$ でマグネチックスターラーで渦ができるほど攪拌した東レエンジニアリング社製エッチング液TPE-3000（商品名）に浸漬した。きれいにポリイミド膜が除去され、SUS面が露出した時点で取り出した。このような方法で絶縁層をウェットエッチングした。

また、同様にして、圧力 $25\sim30\text{Pa}$ 、プロセスガス $\text{NF}_3/\text{O}_2=10/9$

0%、周波数40kHzにてプラズマ処理を行い、絶縁層をプラズマエッチングした。

SUS上にポリイミド層が目視で残存していないことが確認できるまでエッチングし、このエッチングに要した時間で、絶縁層の膜厚を割った値（エッチングレート）を下記表D3に示す。

表D3

	エッチングレート [ $\mu\text{m}/\text{min}$ ]	
	ウェットエッチング	プラズマエッチング
積層体A	12	0.2
積層体B	2	0.2

表D3によれば、ウェットエッチングはプラズマエッチングに比べエッチングレートが大きく、非常に短時間で、絶縁層のエッチングが可能であることが確認された。

#### 製版性評価

##### [導電性無機物質のパターニング]

300mm×300mmの大きさの前記エッチング性評価の試験で調製した積層体Aのステンレス層上、及び銅合金箔層上の両方の面に厚み50 $\mu\text{m}$ の塩基性水溶液現像型ドライフィルムレジストを加熱したロールラミネーターにて0.5m/minの速さで、ロールの表面の温度105℃で、2～4Kg/cmの線圧でラミネート後、15分間室温で放置した。このとき、積層体の両面にステンレス層と銅合金箔層があるため、ドライフィルムレジストのラミネート後も積層体は平坦であり、反りは確認されなかった。その後、所定のマスクを用いて真空密着露光機で100mJ/cm<sup>2</sup>露光した。室温で15分間放置後、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>1重量%水溶液で、30℃、スプレー圧2Kg/cm<sup>2</sup>で60秒間ドライフィルムレジストを現像し、レジストパターンを形成した。

その後、塩化第二鉄水溶液にてステンレス層、銅箔層を同時に、エッチングした。その後、50℃の3重量%NaOH水溶液で、スプレー圧1Kg/cm<sup>2</sup>でドライフィルムレジストを剥離し、積層体Aの導電性無機物質層をパターニングし

た。このようにして、ステンレス層及び銅合金層がパターンニングされ部分的に絶縁層が露出した積層体Aが得られた。

#### [ドライフィルムレジストの選定]

上記工程で得られた絶縁層が露出した積層体Aを用いて以下の作業を行った。積層体Aを、SUS側をマスクして、塩化第二鉄溶液に浸漬し、銅箔をエッチングした。その様にして露出させた接着層面に上記の塩基性水溶液現像型ドライフィルムレジストを、加熱したロールラミネーターで $0.5\text{ m/min}$ の速さでロールの表面の温度 $105^{\circ}\text{C}$ で、 $2\sim 4\text{ Kg/cm}$ の線圧で、ラミネートした後、15分間室温で放置した。その後、ORC製作所製平行光密着露光機にて、ライン&スペースが、 $500\mu\text{m}/500\mu\text{m}$ と $80\mu\text{m}/80\mu\text{m}$ のストライプマスクをサンプルに密着させ、ドライフィルムの推奨の露光量を $30\sim 200\text{ mJ}$ の範囲で片面露光後、サンプルを裏返し、同様のマスクを密着させて露光した。室温で15分間放置後、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1重量%水溶液で、 $30^{\circ}\text{C}$ 、スプレー圧 $2\text{ Kg/cm}^2$ で60秒間ドライフィルムレジストを現像した。その後、乾燥し、 $70^{\circ}\text{C}$ でマグネチックスターラーで渦ができるほど攪拌した東レエンジニアリング社製エッチング液TPE-3000（商品名）に浸漬した。種々、浸漬時間を変化させたサンプルを、 $50^{\circ}\text{C}$ の3重量% $\text{NaOH}$ 水溶液で、スプレー圧 $1\text{ Kg/cm}^2$ でドライフィルムレジストを剥離した。その様にして、所望の形状に絶縁層をウェットエッチングした。ドライフィルムレジストには、旭化成工業社製サンフォートAQ-1558（商品名）、AQ-2058（商品名）、AQ-2538（商品名）、AQ-3038（商品名）、AQ-4038（商品名）、AQ-5038（商品名）、並びにニチゴーモートン社製NPE538（商品名）、NPE342（商品名）、新日鉄化学株式会社製SFP-00G1-25-AR（商品名）を使用した。ただし、SFP-00G1-25-AR（商品名）の現像に関しては指定の乳酸水溶液を用いた。

各サンプルにつき、ストライプパターンの上部の寸法を計測し、その変化が急激な点を便宜的にドライフィルムレジストパターンが剥離、または溶解した時間とみなし、その時間までをドライフィルムレジストがパターン形状を保持している時間とした。

各サンプルについてパターン保持時間を下記の表D 4に示す。

表D 4

サンプル	厚み ( $\mu\text{m}$ )	パターン保持時間
AQ-1558	15	1分
AQ-2058	20	2分
AQ-2538	25	5分
AQ-3038	30	6分
AQ-4038	40	8分
AQ-5038	50	10分
NPE538	38	6分
NPE342	42	8分
SFP00-GI-25AR	25	4分

表D 4によれば、旭化成工業社製サンフォートAQ5038（商品名）とニチゴモートン社製NPE342（商品名）がエッチング液耐性に比較的優れていることがわかった。また、旭化成工業社製サンフォートAQ2538～AQ5038（商品名）は、同一組成のドライフィルムレジストで厚さが違うだけであり、サンプル番号の大きくなるにつれてドライフィルムレジストの厚みが増えたものである。表D 4によれば、厚みが増えるにつれて、パターン保持時間が増えており、このことからエッチング液耐性も向上していると判断される。

#### パターン補強処理

ドライフィルムレジストをパターンニングした後に、ドライフィルムレジストのエッチング液に対する耐性をさらに与えるため、以下のような後処理を行った。用いたサンプルは、上記の工程で銅合金箔を前面除去した積層体Aを用い、旭化成工業社製サンフォートAQ5038（商品名）を $L/S=500\mu\text{m}/500\mu\text{m}$ と $80\mu\text{m}/80\mu\text{m}$ のストライプにパターンニングして用いた。評価手法も前記ドライフィルムレジスト選定のとおり手法で評価した。

#### 〔熱処理〕

120℃で熱したホットプレート上に、アルミホイルを敷き、その上にサンパ

ルAを静置し、パターン保持時間を求めた。このとき以下の表の様に時間を変化させた。処理時間に対するパターン保持率の結果を下記表D 5に示す。

表D 5

処理時間	パターン保持率
1 0 秒	1 0 . 5 分
3 0 秒	1 2 分
6 0 秒	1 4 分
3 0 0 秒	2 0 分以上

**〔後露光処理〕**

ネガ型のドライフィルムレジストを用いているため、現像後に、さらにレジストパターンを強化する必要があるので、以下のような条件で後露光を行い、パターン保持時間を求めた。露光量に対するパターン保持率を下記表D 6に示す。

表D 6

露光量 ( i 線換算)	パターン保持率
1 0 0 m J	1 0 . 5 分
3 0 0 m J	1 2 分
5 0 0 m J	1 3 分

表D 5 及び表D 6 によれば、パターン補強処理において加熱によるものの方が効果が大きかったが、後露光によるものでも熱処理ほどではないが効果があった。これらは、求める電子部品やプロセスにより適宜選択すると良い。またこれらの組み合わせでも、効果が確認されたが熱処理の効果の寄与が大きく、露光による効果はそれほど目立たなかった。

絶縁層のパターニング用ドライフィルムレジストの製版

**〔ドライフィルムレジスト〕**

塩基性水溶液現像・塩基性水溶液剥離タイプのネガ型ドライフィルムレジストとして、以下の物を用意した。旭化成工業株式会社製サンフォートAQ-1558 (商品名、厚み15  $\mu$ m)、同AQ-2058 (商品名、厚み20  $\mu$ m)、同



上記のサンプルを以下の手法で、面プレス（減圧下、及び常圧下）とロールプレス（減圧下、及び常圧下）を行って、ドライフィルムレジストラミネート後の積層体Aの外観を検討した。

積層体Aを、ドライフィルムレジスト（DFR）により挟み、名機製作所製真空ラミネーターMVL P-500を用い、設定温度75℃の熱板上にドライフィルム-積層体-ドライフィルムからなる順番で積層し、セットした後、チャンバー内気圧を30mmHg（≒4kPa：大気圧の約1/25）まで減圧後、プレス圧10Paで80秒プレスした。また同様にして、プレスする際の内部気圧を常圧にしたものも行った。

[ロールプレス]

積層体Aを、ドライフィルムレジストで挟み加熱したロールラミネーターで0.5 m/minの速さでロールの表面の温度105℃で、2~4 Kg/cmの線圧でラミネートした後、15分間室温で放置した。このようにして、ラミネートを行った積層体は、すべて平坦な金属板上に静置されると、両端が1 cm~2 cmほど浮き上がり、銅合金箔がパターンニングされている側に反りかえっていた。また、減圧下でラミネートを行ったものは気泡の混入はなかった。しかし、常圧で

行ったものは、銅合金箔やステンレス箔がパターニングされている端部に所々に気泡が混入していた。

それぞれのサンプルで、ドライフィルムレジストの表面からパターニングされたステンレス箔（厚さ  $20\mu\text{m}$ ）や銅合金箔（厚さ  $18\mu\text{m}$ ）が、露出していないかを確認したところ、それぞれ金属層の厚さとドライフィルムレジストの厚さが同じか、小さいときに部分的に金属がドライフィルムレジストを突き破り、露出していた。評価結果を下記の表D7に示す。

表 D 7

サンプル	厚さ [μm]	エンボス 処理	プレス方法	気圧	反り	気泡 の 混入	金属層 の露出		総合
							SUS 側	銅 側	
AQ-1558	1 5	なし	面 プ レ ス	常圧	○	×	×	×	×
			面 プ レ ス	減圧	○	×	×	×	×
			ロールプレス	常圧	×	×	×	×	×
			ロールプレス	減圧	×	○	×	×	×
AQ-2058	2 0	なし	面 プ レ ス	常圧	○	×	×	○	×
			面 プ レ ス	減圧	○	×	×	○	×
			ロールプレス	常圧	×	×	×	○	×
			ロールプレス	減圧	×	○	×	○	×
AQ-2538	2 5	なし	面 プ レ ス	常圧	○	×	○	○	×
			面 プ レ ス	減圧	○	×	○	○	×
			ロールプレス	常圧	×	×	○	○	×
			ロールプレス	減圧	×	○	○	○	×
AQ-3038	3 0	なし	面 プ レ ス	常圧	○	×	○	○	×
			面 プ レ ス	減圧	○	×	○	○	×
			ロールプレス	常圧	×	×	○	○	×
			ロールプレス	減圧	×	○	○	○	×
AQ-4038	4 0	なし	面 プ レ ス	常圧	○	×	○	○	×
			面 プ レ ス	減圧	○	×	○	○	×
			ロールプレス	常圧	×	×	○	○	×
			ロールプレス	減圧	×	○	○	○	×
AQ-5038	5 0	なし	面 プ レ ス	常圧	○	×	○	○	×
			面 プ レ ス	減圧	○	×	○	○	×
			ロールプレス	常圧	×	×	○	○	×
			ロールプレス	減圧	×	○	○	○	×
NPE538	3 8	あり	面 プ レ ス	常圧	○	×	○	○	×
			面 プ レ ス	減圧	○	○	○	○	○
			ロールプレス	常圧	×	×	○	○	×
			ロールプレス	減圧	×	○	○	○	×
NPE342	4 2	あり	面 プ レ ス	常圧	○	×	○	○	×
			面 プ レ ス	減圧	○	○	○	○	○
			ロールプレス	常圧	×	×	○	○	×
			ロールプレス	減圧	×	○	○	○	×

反り=○：反りなし。×：反りあり、気泡=○：混入なし、×：混入あり、

金属の露出=○：露出なし、×：露出あり

## 〔露光・現像〕

上記工程で得られたドライフィルムレジストを積層された積層体Aに対して、マスクパターンを被せ露光をi線で露光量 $30 \sim 150 \text{ mJ/cm}^2$ で行い、 $30^\circ\text{C}$ 、1重量%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ でスプレー現像した。これにより、絶縁層加工レジストパターンは絶縁層上にパターニングされたステンレス層、及び銅合金箔層にオーバーラップするように形成した。

もし、オーバーラップを行わないように絶縁層を残す領域にのみ絶縁層加工パターンを形成すると、ウェットエッチングによりレジストパターンもエッチングされ、当該パターンとステンレス層または銅合金層との間に隙間が形成されて、エッチングが入ってしまい、絶縁層の加工したくないところをエッチング加工してしまう可能性がある。これを防ぐために、絶縁層加工レジストパターンは、絶縁層上にパターニングされたステンレス層または銅合金層とオーバーラップするように形成した。特に、ステンレス層または銅合金層の線幅が狭い場合は、線幅の狭い導電層上に絶縁層加工レジストパターンを形成することは、このような点でも効果がある。

このとき、反りのあったサンプルは露光時にマスクに密着せず、吸引により強制的に密着させたところ、その反りの程度によってアライメント精度が他のサンプルの3～5倍程度悪化した。

## 〔ウェットエッチング〕

上記工程で得られたサンプルを、以下の条件でウェットエッチングを行った。なお、ドライフィルムレジストのエッチング液耐性向上処理は行なわなかった。ウェットエッチング条件としては、前処理として、ノニオン系界面活性剤である日信化学工業製サーフィノール104E（商品名）の0.5%水溶液に、30秒浸漬させた後に、液中スプレー方式水平搬送型エッチング装置に投入した。エッチング液は東レエンジニアリング社製エッチング液TPE-3000を用い、処理温度は $80^\circ\text{C}$ とした。ポリイミド層のエッチング液に対するエッチングレートや、エッチングする温度にもよるが、この場合各サンプルの、エッチングに要する時間は70～90秒程度であった。

その際に、レジストパターンに気泡が混入していたサンプルとステンレス層お

よび、銅合金箔層が露出していたサンプルは、エッチングが目的の形状になっていない部位が多く見うけられた。このような不良の原因は、ウェットエッチングはエッチングレートが非常に大きいため、エッチング液にすこし触れただけでもエッチングが行われるため、銅合金箔層のエッチングパターンを完全にドライフィルムレジストが被覆していない場合は、不良となりやすいからである。

良好にエッチングが終了したサンプルの電子顕微鏡写真を図2に、エッチング不良が発生したサンプルの電子顕微鏡写真を図3に示す。図3によれば、銅合金箔のエッチングパターンの基部における周辺のポリイミドの絶縁層が浸食されていることが分かる。このような不良は、図1の(g)において、ドライフィルムレジスト5の厚みが導電性無機物層3又は2の厚さの1.1倍未満の場合に導電性無機物層3又は2の基部における絶縁層1の周辺に発生する。

#### 〔ウェットエッチング後処理〕

上記の積層体Aに、旭化成工業社製サンフォートAQ5038（商品名）をラミネートし、絶縁層のウェットエッチングを行ったサンプルについて、エッチング浴から取り出した後、以下のような組成のリンス浴の満たされたバットにサンプルを30秒間浸漬し、そのバットを揺動するという手法でリンス処理を行った。リンス処理を行わないと、エッチングされたポリイミドの残渣やエッチング液等が表面に残り外観を損ねる。このとき、ドライフィルムレジストの剥離の工程における剥離液をそのままリンスとして用いて、リンスとドライフィルム剥離の工程を同時に行ってもよい。

下記の表D8のリンス無しとは、エッチング液から取り出した後、放置した場合である。

表D 8

リンス液	液温度	評価結果
リンスなし	—	×
H <sub>2</sub> O	25℃	○
H <sub>2</sub> O	50℃	○
H <sub>2</sub> O	75℃	○
3wt% KOH水溶液	25℃	○
3wt% KOH水溶液	50℃	○
3wt% KOH水溶液	75℃	○
H <sub>2</sub> O : NMP = 2 : 1	25℃	○
H <sub>2</sub> O : NMP = 2 : 1	50℃	○
H <sub>2</sub> O : NMP = 2 : 1	75℃	○
IPA : NMP = 2 : 1	25℃	○
IPA : NMP = 2 : 1	50℃	○
IPA : NMP = 2 : 1	75℃	○

\* NMP = n-メチル-2-ピロリドン、IPA = イソプロパノール、  
○ : (残さなし)、× : (残さ有り)

#### 〔剥離〕

絶縁層のパターニングに用いたドライフィルムレジストに対して、50℃、水酸化ナトリウム3Wt%の高温塩基性水溶液をスプレーすることにより、ドライフィルムレジストを積層体から剥離した。絶縁層がポリイミド等のアルカリ耐性に乏しい場合は、エタノールアミン等の有機塩基性水溶液を使用すると良い。

#### 〔酸洗・防錆処理・金めっき・はんだ印刷〕

上記の方法により形成されたHDD用のワイヤレスサスペンションブランクのパターニングされた銅合金箔層に、加工の仕上げとして金めっきを施した。該金めっきは、日本高純度化学製シアン金めっき浴：テンベレジストEX（商品名）を用いて、65℃にて電流密度 $Dk = 0.4 \text{ A/dm}^2$ で約4分間通電して1μm厚の成膜を行った。

上記のようにして作製した、サンプルについて各性能を評価したところ、ドライフィルムレジストをラミネートした状態で、反りが見うけられたサンプルはアライメント精度が悪く、気泡の混入があったもの、バターニングされたステンレス箔や銅合金箔がドライフィルムレジストから露出していたものはエッチング形状不良が見うけられた。その結果を下記の表D 9に示す。

表D 9

サンプル	厚さ [ $\mu\text{m}$ ]	インボス処理	プレス方法	気圧	アライメント精度	ウェットエッチング 後の形状	総合
AQ-1558	1 5	なし	面プレス	常圧	○	×	×
			面プレス	減圧	○	×	×
			ロールプレス	常圧	×	×	×
			ロールプレス	減圧	×	×	×
AQ-2058	2 0	なし	面プレス	常圧	○	×	×
			面プレス	減圧	○	×	×
			ロールプレス	常圧	×	×	×
			ロールプレス	減圧	×	○	×
AQ-2538	2 5	なし	面プレス	常圧	○	×	×
			面プレス	減圧	○	×	×
			ロールプレス	常圧	×	×	×
			ロールプレス	減圧	×	○	×
AQ-3038	3 0	なし	面プレス	常圧	○	×	×
			面プレス	減圧	○	×	×
			ロールプレス	常圧	×	×	×
			ロールプレス	減圧	×	○	×
AQ-4038	4 0	なし	面プレス	常圧	○	×	×
			面プレス	減圧	○	×	×
			ロールプレス	常圧	×	×	×
			ロールプレス	減圧	×	○	×
AQ-5038	5 0	なし	面プレス	常圧	○	×	×
			面プレス	減圧	○	×	×
			ロールプレス	常圧	×	×	×
			ロールプレス	減圧	×	○	×
NPE538	3 8	あり	面プレス	常圧	○	×	×
			面プレス	減圧	○	○	○
			ロールプレス	常圧	×	×	×
			ロールプレス	減圧	×	○	×
NPE342	4 2	あり	面プレス	常圧	○	×	×
			面プレス	減圧	○	○	○
			ロールプレス	常圧	×	×	×
			ロールプレス	減圧	×	○	×

アライメント精度=○： $\pm 15 \mu\text{m}$ 以内、×： $\pm 15 \mu\text{m}$ 以上。

本発明によれば、ウェットエッチングにより導電性無機物層のパターニング、引き続き、ウェットエッチングにより絶縁層のパターニングを行っているので、ドライエッチングに比べて短時間のエッチングが可能で生産性がよい。特に、ハードディスクドライブ用サスペンションのように、エッチングにより除去される絶縁層の面積が広く、しかも微細なパターンが必要とされている製品は、ウェットエッチングの適用における効果が絶大であるため、これまで以上に作業性が良く、不良の少ない製造方法となる。

しかも、ハードディスクドライブ用サスペンション等の電子部品には高精度のパターニングが要求されるが、ハードディスクドライブ用サスペンション等を作製するための剛性の無い基板に対して液体レジストを塗布してレジスト膜を精度よい均一な厚みとすることは困難であり、塗布・乾燥工程における非常に厳密な管理を必要とし、微細なエッチングには不適であったが、本発明では絶縁層のパターニングを、ドライフィルムレジストを用いて行っているため、もともと一定の膜厚のドライフィルムを用いた方が、レジストを形成するのに工程管理が容易であるという利点や、微細なエッチングに適するという利点がある。

ウェットエッチングの際に表面に微細な凹凸が形成されたドライフィルムレジストを使用して本発明の電子部品を製造する場合には、該微細凹凸により、気泡の逃げ場が生まれ、ドライフィルムレジストをラミネートしても気泡を抱き込むことを防ぎ、したがって、積層体のエッチング耐性が向上する。

本発明の電子部品の製造方法においては、ドライフィルムレジストをラミネートしたものを塩基性水溶液による現像、及び塩基性水溶液での剥離を行うことができるので、製造設備が安価であり、また、廃棄に問題のある有機溶剤を使用しない利点がある。

本発明の電子部品の製造方法において、導電性無機物層のパターニングが行われた積層体に対して真空プレスにより減圧下でドライフィルムをラミネートする場合には、シート単位毎のラミネートでもラミネート後の反りの防止、且つ気泡抱き込みを防止することができる。

本発明の電子部品の製造方法において、ドライフィルムレジストのラミネート体に露光、現像してパターニングした後、紫外線照射処理、加熱処理、及び紫外



線照射処理と加熱処理の組合せた処理から選ばれた処理をした場合には、絶縁層のエッチャントに対するドライフィルムレジストの耐性を向上させることができる。

絶縁層のウェットエッチングに要する時間が10秒以上30分以内、好ましくは10秒以上15分以内、さらに好ましくは10秒以上5分以内である場合には、強塩基性水溶液のエッチング液でエッチングしても、エッチング時にドライフィルムレジストが剥離することがなく、精度の良いウェットエッチングが行える。

厚みが積層体表面の凹凸の1.1～5倍の厚さのあるドライフィルムレジストを用いた場合は、ドライフィルムレジストのラミネート後に積層体の凸部がドライフィルムレジストを突き破って露出することがなく、良好なエッチングパターン形状が得られる。

#### 実施例E

##### [エッチング性試験]

絶縁層を形成するためのサンプルを製造するために、接着性樹脂として三井化学株式会社製ポリアミック酸ワニス：PAA-A（商品名）、新日本理化株式会社製ポリイミドワニス：EN-20（商品名）を用意した。コアとなる低膨張性ポリイミドとしては、鐘淵化学株式会社製ポリイミドフィルム APIKAL NPI（商品名、厚さ12.5 $\mu$ m）を用意した。エッチング試験に用いるエッチング液は、東レエンジニアリング株式会社製アルカリアミン系ポリイミドエッチング液TPE-3000（商品名）を用意した。

前記各接着性樹脂ワニスを15cm $\times$ 15cmの大きさの膜厚100 $\mu$ mのSUS304板上にスピコートで乾燥後の膜厚20 $\mu$ m～40 $\mu$ mとなるようにそれぞれコーティングし、EN-20（商品名、新日本理化株式会社製）は180 $^{\circ}$ C30分オープンによって乾燥を行った。また、PAA-A（商品名、三井化学株式会社製）は、アミック酸ワニスであるので120 $^{\circ}$ C15分間の乾燥工程において溶媒を除去した後、所定の操作をして熱イミド化してポリイミドとした。APIKAL NPI（商品名、鐘淵化学株式会社製）については、片面をマスキングし、サンプルとした。各サンプルを長さ約1.5cm、幅約2cmに切り出し、中心部にカッターナイフで傷をつけた後に、膜厚を触針式膜厚計(Dektak

Technology社製)にて測定し、初期の膜厚とした。その後、70℃に調節され、マグネチックスターラーにて渦ができる程度に攪拌されたポリイミドエッチング液TPE-3000(商品名、東レエンジニアリング株式会社製)に浸漬し、時間ごとに初期膜厚を測定した場所とほぼ同じ場所の膜厚を触針式膜厚計(Dektak Technology社製)にて測定し、初期の膜厚から浸漬後の膜厚を引いたものを、膜減り量とした。その1分間当たりの膜減り量をエッチングレート(単位: $\mu\text{m}/\text{min}$ )とした。その値を下記の表E1に示す。

表E1

サンプル名	エッチングレート ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )
EN-20	約11 $\mu\text{m}/\text{min}$
PAA-A	約1 $\mu\text{m}/\text{min}$
APIKAL NPI	約20 $\mu\text{m}/\text{min}$

#### [エッチング性評価]

厚み12.5  $\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムであるAPIKAL NPIフィルム(商品名、鐘淵化学株式会社製)に、乾燥後の膜厚が1.5  $\mu\text{m} \pm 0.3 \mu\text{m}$ になるようにEN-20(商品名、新日本理化株式会社製ポリイミドワニス)を両面に塗布し、180℃30分間オープンにて乾燥して成膜した。これを接着層付きフィルムAとした。

同様に、厚み12.5  $\mu\text{m}$ のAPIKAL NPIフィルム(商品名、鐘淵化学株式会社製)の両面にPAA-A(商品名、三井化学株式会社製)を塗布、成膜したものを接着層付きフィルムBとした。PAA-A(商品名、新日本理化株式会社製ポリイミドワニス)は、アミック酸ワニスであるので120℃15分間の乾燥工程で溶媒を除去後、所定の操作をして熱イミド化してポリイミドとした。以下に、コア層と接着層のエッチングレートの比を示す。下記の表E2に接着層付きフィルムA及びBのエッチングレートの比を示す。

表 E 2

	エッチングレート		低膨張層の 厚み : 接着層の総 厚み	エッチング レートの比
	低膨張層	接着層		
接着層付きフィルム A	約20 $\mu\text{m}/\text{min}$	約11 $\mu\text{m}/\text{min}$	5 : 2	20 : 11
接着層付きフィルム B	約20 $\mu\text{m}/\text{min}$	約1 $\mu\text{m}/\text{min}$	5 : 2	20 : 1

前記各接着層付きフィルム A 及び B を厚み 20  $\mu\text{m}$  の SUS 304 HTA 箔（商品名、新日本製鉄製）を、厚み 18  $\mu\text{m}$  ( $R_z = 1.5 \mu\text{m}$ ) のオーリン社製銅合金箔 C7025（商品名）の疎面側に向けて挟み、20  $\text{Kg}/\text{cm}^2$  圧力、270  $^{\circ}\text{C}$  で 10 分間、真空圧着し、SUS : 絶縁層 : 銅からなる 3 層材を 2 種類作製した。得られた積層体を積層体 A、積層体 B とした。

#### 〔絶縁層のエッチング評価〕

前記工程で得られた各積層体 A 及び B を、SUS 側をマスクして、塩化第二鉄溶液に浸漬し、銅箔をエッチングした。その後、乾燥し、適当な大きさに裁断した後、70  $^{\circ}\text{C}$  でマグネチックスターラーで渦ができるほど攪拌した東レエンジニアリング社製エッチング液 TPE-3000（商品名）に浸漬した。きれいにポリイミド膜が除去され、SUS 面が露出した時点で取り出し、絶縁層をウェットエッチングした。

また、同様にして、圧力 25 ~ 30  $\text{Pa}$ 、プロセスガス  $\text{NF}_3/\text{O}_2 = 10/90\%$ 、周波数 40  $\text{kHz}$  にてプラズマ処理を行い、絶縁層をプラズマエッチングした。

SUS 上にポリイミド層が目視で残存していないことが確認できるまでエッチングし、このエッチングに要した時間で、絶縁層の膜厚を割った値（エッチングレート）を下記表 E 3 に示す。

表E 3

	エッチングレート [ $\mu\text{m}/\text{min}$ ]	
	ウェットエッチング	プラズマエッチング
積層体A	12	0.2
積層体B	2	0.2

表E 3によれば、ウェットエッチングはプラズマエッチングに比べエッチングレートが大きく、非常に短時間で、絶縁層のエッチングが可能であることが確認された。

#### 〔導電性無機物質のパターニング〕

300mm×300mmの大きさの前記エッチング性評価の試験で調製した積層体Aのステンレス層上、及び銅合金箔層上の両方の面に厚み50 $\mu\text{m}$ のアルカリ現像型ドライフィルムレジストを加熱したロールラミネーターにて0.5m/minの速さで、ロールの表面の温度105℃で、2～4Kg/cmの線圧でラミネート後、15分間室温で放置した。このとき、積層体の両面にステンレス層と銅合金箔層があるため、ドライフィルムレジストのラミネート後も積層体は平坦であり、反りは確認されなかった。その後、所定のマスクを用いて真空密着露光機で100mJ/cm<sup>2</sup>露光した。室温で15分間放置後、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1重量%水溶液で、30℃、スプレー圧2Kg/cm<sup>2</sup>で60秒間ドライフィルムレジストを現像し、レジストパターンを形成した。

その後、塩化第二鉄水溶液にてステンレス層、銅箔層を同時に、エッチングした。その後、50℃の3重量%NaOH水溶液で、スプレー圧1Kg/cm<sup>2</sup>でドライフィルムレジストを剥離し、積層体Aの導電性無機物層をパターニングした。このようにして、ステンレス層及び銅合金層がパターニングされ部分的に絶縁層が露出した積層体Aが得られた。

#### 〔ドライフィルムレジスト〕

アルカリ現像・アルカリ剥離タイプのネガ型ドライフィルムレジストとして、以下の、旭化成工業株式会社製サンフォートAQ-1558（商品名、厚み15 $\mu\text{m}$ ）、同AQ-2058（商品名、厚み20 $\mu\text{m}$ ）、同AQ-2538（商品

名、厚み $25\mu\text{m}$ ）、同AQ-3038（商品名、厚み $30\mu\text{m}$ ）、同AQ-4038（商品名、厚み $40\mu\text{m}$ ）、同AQ-5038（商品名、厚み $50\mu\text{m}$ ）、及びニチゴーモートン株式会社製ALPHONPE538（商品名、厚み $38\mu\text{m}$ 、エンボス処理あり）、同NPE342（厚み $42\mu\text{m}$ 、商品名、エンボス処理あり）を用意した。また、乳酸現象、乳酸剥離タイプのネガ型ドライフィルムレジストとして新日鉄化学株式会社製SFP-00G1-25-AR（商品名）を用意した。

上記のサンプルを以下の手法で、面プレス（減圧下、及び常圧下）とロールプレス（減圧下、及び常圧下）を行って、ドライフィルムレジストラミネート後の積層体Aの外観を検討した。

#### 〔面プレス〕

積層体Aを、ドライフィルムレジスト（DFR）により挟み、名機製作所製真空ラミネーターMVL P-500を用い、設定温度 $75^{\circ}\text{C}$ の熱板上にドライフィルム-積層体-ドライフィルムからなる順番で積層し、セットした後、チャンバー内気圧を $30\text{mmHg}$ （ $\approx 4\text{KPa}$ ：大気圧の約 $1/25$ ）まで減圧後、プレス圧 $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ で80秒プレスした。また同様に、プレスする際の内部気圧を常圧にしたものも行った。

このようにしてラミネートを行った積層体は、常圧下では全てのサンプルにおいて、銅合金箔やステンレス箔がバターニングされている端部に所々に気泡が混入していた。また、減圧下でプレスを行ったときは、エンボスにより表面に微細な凹凸が施されているドライフィルムレジストは、気泡が混入していなかったが、エンボス加工がなされていないものは銅合金箔やステンレス箔がバターニングされている端部に所々に気泡が混入していた。しかし、全てのサンプルが平坦であり、反りは見うけられなかった。

#### 〔ロールプレス〕

積層体Aを、ドライフィルムレジストで挟み加熱したロールラミネーターで $0.5\text{m}/\text{min}$ の速さでロールの表面の温度 $105^{\circ}\text{C}$ で、 $2\sim 4\text{Kg}/\text{cm}$ の線圧でラミネートした後、15分間室温で放置した。このようにして、ラミネートを行った積層体は、すべて平坦な金属板上に静置すると、両端が $1.5\text{mm}\sim 2\text{m}$

mほど浮き上がり、銅合金箔がバターニングされている側に反りかえっていた。  
また、減圧下でラミネートを行ったものは気泡の混入はなかった。しかし、常圧で行ったものは、銅合金箔やステンレス箔がバターニングされている端部に所々に気泡が混入していた。

それぞれのサンプルで、ドライフィルムレジストの表面からバターニングされたステンレス箔（厚さ $20\mu\text{m}$ ）や銅合金箔（厚さ $18\mu\text{m}$ ）が、露出していないかを確認したところ、それぞれ金属層の厚さとドライフィルムレジストの厚さが同じか、小さいときに部分的に金属がドライフィルムレジストを突き破り、露出していた。評価結果を下記の表E 4に示す。

表 E 4

サンプル	厚さ [ $\mu\text{m}$ ]	エンボス 処理	プレス方法	気圧	気泡 の 混入	金属層 の露出		総合
						SUS 側	銅 側	
AQ-1558	1 5	なし	面 プ レ ス	常圧	×	×	×	×
			面 プ レ ス	減圧	×	×	×	×
			ロールプレス	常圧	×	×	×	×
			ロールプレス	減圧	○	×	×	×
AQ-2058	2 0	なし	面 プ レ ス	常圧	×	×	○	×
			面 プ レ ス	減圧	×	×	○	×
			ロールプレス	常圧	×	×	○	×
			ロールプレス	減圧	○	×	○	×
AQ-2538	2 5	なし	面 プ レ ス	常圧	×	○	○	×
			面 プ レ ス	減圧	×	○	○	×
			ロールプレス	常圧	×	○	○	×
			ロールプレス	減圧	○	○	○	○
AQ-3038	3 0	なし	面 プ レ ス	常圧	×	○	○	×
			面 プ レ ス	減圧	×	○	○	×
			ロールプレス	常圧	×	○	○	×
			ロールプレス	減圧	○	○	○	○
AQ-4038	4 0	なし	面 プ レ ス	常圧	×	○	○	×
			面 プ レ ス	減圧	×	○	○	×
			ロールプレス	常圧	×	○	○	×
			ロールプレス	減圧	○	○	○	○
AQ-5038	5 0	なし	面 プ レ ス	常圧	×	○	○	×
			面 プ レ ス	減圧	×	○	○	×
			ロールプレス	常圧	×	○	○	×
			ロールプレス	減圧	○	○	○	○
NPE538	3 8	あり	面 プ レ ス	常圧	×	○	○	×
			面 プ レ ス	減圧	×	○	○	○
			ロールプレス	常圧	×	○	○	×
			ロールプレス	減圧	○	○	○	○
NPE-342	4 2	あり	面 プ レ ス	常圧	×	○	○	×
			面 プ レ ス	減圧	○	○	○	○
			ロールプレス	常圧	×	○	○	×
			ロールプレス	減圧	○	○	○	○

気泡=○：混入なし、×：混入あり、金属の露出=○：露出なし、×：露出あり

この結果より、平板プレスを用いた場合は、ドライフィルムの表面に凹凸があるものが気泡の混入に対し有効であることがわかる。また、ロールプレスの場合、減圧を行えば表面が平坦なドライフィルムを用いても気泡の混入は見うけられなかった。また、SUSの厚さが $20\mu\text{m}$ 、銅箔の厚さが $18\mu\text{m}$ であることにより、金属の露出がなくきれいにラミネートできるのは、金属の厚さの1.1倍以上の厚さのドライフィルムであった。

#### [ドライフィルムレジストの選定]

上記工程で得られた絶縁層が露出した積層体Aを用いて以下の作業を行った。積層体Aを、SUS側をマスクして、塩化第二鉄溶液に浸漬し、銅箔をエッチングした。その様にして露出させた接着層面に上記のアルカリ現像型ドライフィルムレジストを、加熱したロールラミネーターで $0.5\text{m}/\text{min}$ の速さでロールの表面の温度 $105^\circ\text{C}$ で、 $2\sim 4\text{Kg}/\text{cm}$ の線圧で、ラミネートした後、15分間室温で放置した。その後、OCR製作所製平行光密着露光機にて、ライン&スペースが、それぞれ $500\mu\text{m}/500\mu\text{m}$ と $80\mu\text{m}/80\mu\text{m}$ のストライプマスクをサンプルに密着させ、ドライフィルムの推奨の露光量を $30\sim 200\text{mJ}$ の範囲で片面露光後、サンプルを裏返して露光した。室温で15分間放置後、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1重量%水溶液で、 $30^\circ\text{C}$ 、スプレー圧 $2\text{Kg}/\text{cm}^2$ で60秒間ドライフィルムレジストを現像した。その後、乾燥し、 $70^\circ\text{C}$ でマグネチックスターラーで渦ができるほど攪拌した東レエンジニアリング社製エッチング液TPE-3000（商品名）に浸漬した。種々、浸漬時間を変化させたサンプルを、 $50^\circ\text{C}$ の3重量% $\text{NaOH}$ 水溶液で、スプレー圧 $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ でドライフィルムレジストを剥離した。その様にして、所望の形状に絶縁層をウェットエッチングした。ドライフィルムレジストには、旭化成工業社製サンフォートAQ-1558（商品名）、AQ-2058（商品名）、AQ-2538（商品名）、AQ-3038（商品名）、AQ-4038（商品名）、AQ-5038（商品名）、並びにニチゴーモートン社製NPE538（商品名）、NPE342（商品名）、新日鉄化学株式会社製SFP-00G1-25-AR（商品名）を使用した。ただし、SFP-00G1-25-AR（商品名）の現像に関しては指定の乳酸水溶液を用いた。



各サンプルにつき、一定時間エッチング液に浸漬したサンプルのストライプパターンの上部の寸法を計測し、その寸法がパターン寸法の20%以上変化した点を便宜的にドライフィルムレジストパターンが剥離、または溶解した時間とみなし、その時間までをドライフィルムレジストがパターン形状を保持している時間とした。この時間をパターン保持時間とする。

各サンプルについてパターン保持時間を下記の表E 5に示す。

表E 5

サンプル	パターン保持時間
AQ-1558	1分
AQ-2058	2分
AQ-2538	5分
AQ-3038	6分
AQ-4038	8分
AQ-5038	10分
NPE538	6分
NEP342	8分
SEP-00GI-25AR	4分

表E 5によれば、旭化成工業社製サンフォートAQ5038（商品名）とニチゴモートン社製NPE342（商品名）がエッチング液耐性に比較的優れていることがわかった。また、旭化成工業社製サンフォートAQ2538～AQ5038（商品名）は、同一組成のドライフィルムレジストで厚さが違うだけであり、サンプル番号の大きくなるにつれてドライフィルムレジストの厚みが増えたものである。表E 5によれば、厚みが増えるにつれて、パターン保持時間が増えており、このことからエッチング液耐性も向上していると判断される。

#### パターン補強処理

ドライフィルムレジストをパターンニングした後に、ドライフィルムレジストのエッチング液に対する耐性をさらに与えるため、以下のような後処理を行った。用いたサンプルは、上記の工程で銅合金箔を前面除去した積層体Aを用い、旭化

表E 6 及び表E 7によれば、パターン補強処理において加熱によるものの方が効果が大きかったが、後露光によるものでも熱処理ほどではないが効果があった。これらは、求める電子部品やプロセスにより適宜選択すると良い。またこれらの組み合わせでも、効果が確認されたが熱処理の効果の寄与が大きく、露光による効果はそれほど目立たなかった。

### 〔露光・現像〕

上記工程で得られたドライフィルムレジストを積層された積層体Aに対して、マスクパターンを被せ露光をg線で露光量 $30 \sim 150 \text{ mJ/cm}^2$ で行い、 $30^\circ\text{C}$ 、1重量% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ でスプレー現像した。これにより、絶縁層加工レジストパターンは絶縁層上にパターニングされたステンレス層、及び銅合金箔層にオーバーラップするように形成した。

もし、オーバーラップを行わないように絶縁層を残す領域にのみ絶縁層加工パターンを形成すると、ウェットエッチングによりレジストパターンもエッチングされ、当該パターンとステンレス層または銅合金層との間に隙間が形成されて、エッチングが入ってしまい、絶縁層の加工したくないところをエッチング加工してしまう可能性がある。これを防ぐために、絶縁層加工レジストパターンは、絶縁層上にパターニングされたステンレス層または銅合金層とオーバーラップするように形成した。特に、ステンレス層または銅合金層の線幅が狭い場合は、線幅の狭い導電層上に絶縁層加工レジストパターンを形成することは、このような点でも効果がある。

このとき、反りのあったサンプルは露光時にマスクに密着せず、吸引により強制的に密着させたところ、その反りの程度によってアライメント精度が他のサンプルの3～5倍程度悪化した。

### 〔ウェットエッチング〕

上記工程で得られたサンプルを、以下の条件でウェットエッチングを行った。なお、ドライフィルムレジストのエッチング液耐性向上処理は行なわなかった。ウェットエッチング条件としては、前処理として、ノニオン系界面活性剤である日信化学工業製サーフィノール104E（商品名）の0.5%水溶液に、30秒浸漬させた後に、液中スプレー方式水平搬送型エッチング装置に投入した。エッチング液は東レエンジニアリング社製エッチング液TPE-3000を用い、処理温度は $80^\circ\text{C}$ とした。ポリイミド層のエッチング液に対するエッチングレートや、エッチングする温度にもよるが、この場合各サンプルの、エッチングに要する時間は70～90秒程度であった。

その際に、レジストパターンに気泡が混入していたサンプルとステンレス層お

よび、銅合金箔層が露出していたサンプルは、エッチングが目的の形状になっていない部位が多く見うけられた。このような不良の原因は、ウェットエッチングはエッチングレートが非常に大きいため、エッチング液にすこし触れただけでもエッチングが行われるため、銅合金箔層のエッチングパターンを完全にドライフィルムレジストが被覆していない場合は、不良となりやすいからである。

良好にエッチングが終了したサンプルの電子顕微鏡写真を図2に、エッチング不良が発生したサンプルの電子顕微鏡写真を図3に示す。図3によれば、銅合金箔のエッチングパターンの基部における周辺のポリイミドの絶縁層が浸食されていることが分かる。このような不良は、図1の(g)において、ドライフィルムレジスト5の厚みが導電性無機物層3又は2の厚さの1.1倍未満の場合に導電性無機物層3又は2の基部における絶縁層1の周辺に発生する。

#### 【剥離】

絶縁層のパターニングに用いたドライフィルムレジストに対して、50℃、水酸化ナトリウム3Wt%の高温アルカリ溶液をスプレーすることにより、ドライフィルムレジストを積層体から剥離した。絶縁層がポリイミド等のアルカリ耐性に乏しい場合は、エタノールアミン等の有機アルカリを使用すると良い。

上記のようにして作製した、サンプルについて各性能を評価したところ、ドライフィルムレジストをラミネートした状態で、反りが見うけられたサンプルはアライメント精度が悪く、気泡の混入があったもの、パターニングされたステンレス箔や銅合金箔がドライフィルムレジストから露出していたものはエッチング形状不良が見うけられた。その結果を下記の表E8に示す。

表 E 8

サンプル	厚さ [ $\mu\text{m}$ ]	エンボス処理	プレス方法	気圧	ウェットエッチング後の 形状
AQ-1558	1 5	なし	面 プ レ ス	常圧	×
			面 プ レ ス	減圧	×
			ロールプレス	常圧	×
			ロールプレス	減圧	×
AQ-2058	2 0	なし	面 プ レ ス	常圧	×
			面 プ レ ス	減圧	×
			ロールプレス	常圧	×
			ロールプレス	減圧	○
AQ-2538	2 5	なし	面 プ レ ス	常圧	×
			面 プ レ ス	減圧	×
			ロールプレス	常圧	×
			ロールプレス	減圧	○
AQ-3038	3 0	なし	面 プ レ ス	常圧	×
			面 プ レ ス	減圧	×
			ロールプレス	常圧	×
			ロールプレス	減圧	○
AQ-4038	4 0	なし	面 プ レ ス	常圧	×
			面 プ レ ス	減圧	×
			ロールプレス	常圧	×
			ロールプレス	減圧	○
AQ-5038	5 0	なし	面 プ レ ス	常圧	×
			面 プ レ ス	減圧	×
			ロールプレス	常圧	×
			ロールプレス	減圧	○
NPE538	3 8	あり	面 プ レ ス	常圧	×
			面 プ レ ス	減圧	○
			ロールプレス	常圧	×
			ロールプレス	減圧	○
NPE342	4 2	あり	面 プ レ ス	常圧	×
			面 プ レ ス	減圧	○
			ロールプレス	常圧	×
			ロールプレス	減圧	○

本発明のドライフィルムレジストを用いた電子部品の製造方法によれば、70℃に保たれたエッチング液に浸漬したとき、ドライフィルムレジストパターンの保持時間が1分以上であるので、絶縁層のウェットエッチングに要する時間が10秒以上30分以内、好ましくは10秒以上10分以内、さらに好ましくは10秒以上5分以内である場合には、強アルカリのエッチング液でエッチングしても、エッチング時にドライフィルムレジストが剥離することがなく、精度の良いウェットエッチングが行える。

本発明のドライフィルムレジストを用いた電子部品の製造方法によれば、適用される積層体における1層の無機物層の厚さの1.1倍以上の厚さであるので、ドライフィルムレジストのラミネート後に積層体の凸部がドライフィルムレジストを突き破って露出することがなく、絶縁層の良好なエッチングパターン形状が得られる。

本発明で使用されるドライフィルムレジストは、表面に微細な凹凸が形成されているので、該ドライフィルムレジストを使用して電子部品の製造する場合には、該微細な凹凸により、気泡の逃げ場が生まれ、ドライフィルムレジストをラミネートしても気泡を抱き込むことを防ぎ、エッチング液の浸入が防げるので、積層体のエッチング耐性が向上する。

本発明で使用されるドライフィルムレジストは積層体の絶縁層のウェットエッチングを可能にしたので、本発明のドライフィルムレジストを用いた電子部品の製造方法によれば、従来のドライエッチングに比べて短時間のエッチングが可能で生産性がよい。特に、ハードディスクドライブ用サスペンションのように、エッチングにより除去される絶縁層の面積が広く、しかも微細なパターンが必要とされている製品は、ウェットエッチングの適用における効果が絶大であるため、これまで以上に作業性が良く、不良が少なくなる。

しかも、ハードディスクドライブ用サスペンション等の電子部品には高精度のパターニングが要求されるが、従来、ハードディスクドライブ用サスペンション等を作製するための剛性の無い基板に対して液体レジストを塗布してレジスト膜を精度よい均一な厚みとすることは困難であり、塗布・乾燥工程における非常に厳密な管理を必要とし、微細なエッチングには不適であったが、本発明のドライ

フィルムレジストによれば、絶縁層のパターニングをウェットエッチングにより行うことができ、もともと一定の膜厚のドライフィルムを用いた方が、レジストを形成するのに工程管理が容易であるという利点や、微細なエッチングに適するという利点がある。

本発明で使用するドライフィルムレジストによれば、積層体にラミネートしたものは、アルカリ水溶液による現像、及びアルカリ水溶液での剥離を行うことができるので、廃棄に問題のある有機溶剤を使用しない利点がある。

請求の範囲

1. ウェットプロセスによってエッチング可能な、一層以上の絶縁ユニット層を積層した絶縁体が、ウェットエッチングされた後にプラズマ処理されてなる、絶縁体。
2. 前記プラズマ処理は0.01秒以上且つ30分以内で行われたものである、請求項1記載の絶縁体。
3. 前記プラズマ処理は常圧下で行われたものである、請求項1記載の絶縁体。
4. 前記プラズマ処理は減圧下で行われたものである、請求項1記載の絶縁体。
5. 前記絶縁ユニット層の全ての層が有機材料を含む、請求項1記載の絶縁体。
6. 前記絶縁ユニット層の全ての層が有機材料を含み、且つ該ユニット層の少なくとも1層はさらに無機材料を含む、請求項1記載の絶縁体。
7. 前記有機材料がポリイミド樹脂である、請求項5記載の絶縁体。
8. 前記絶縁ユニット層の少なくとも一層が線熱膨張率30ppm以下の低膨張性ポリイミドである、請求項1記載の絶縁体。
9. 前記ウェットプロセスによってエッチング可能な、一層以上の絶縁ユニット層を積層した絶縁体が、接着性ポリイミドー線熱膨張率30ppm以下の低膨張性ポリイミドー接着性ポリイミドからなる層構成である、請求項1記載の絶縁体。
10. 前記ウェットエッチングがpH7.0を超えるエッチング液で行われたものである、請求項1記載の絶縁体。
11. 前記絶縁体が、第1無機物層ー絶縁層ー第2無機物層、又は、無機物層ー絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として存在するものであり、該無機物層の少なくとも一部が除去されて絶縁層が露出してなる、請求項1記載の絶縁体。
12. 前記無機物層の全てが銅又は銅に表面処理を施した物質である、請求



項 1 1 記載の絶縁体。

1 3 . 前記無機物層の全てが合金銅又は合金銅に表面処理を施した物質である、請求項 1 1 記載の絶縁体。

1 4 . 前記無機物層の全てがステンレス又はステンレスに表面処理を施した物質である、請求項 1 1 記載の絶縁体。

1 5 . 前記無機物層のうち一層がステンレス又はステンレスに表面処理を施した物質であり、その他の層が銅又は、銅に表面処理を施した物質である、請求項 1 1 記載の絶縁体。

1 6 . 前記無機物層のうち一層がステンレス又はステンレスに表面処理を施した物質であり、その他の層が合金銅又は合金銅に表面処理を施した物質である、請求項 1 1 記載の絶縁体。

1 7 . 請求項 1 乃至 1 6 の何れか 1 項記載の絶縁体が絶縁層として適用されてなる、電子回路部品。

1 8 . 請求項 1 乃至 1 6 の何れか 1 項記載の絶縁体が絶縁層として適用されてなる、ハードディスクドライブ用サスペンション。

1 9 . ウェットプロセスによってエッチング可能な、一層以上の絶縁ユニット層を積層した絶縁体が、ウェットエッチングされた後に熱処理されてなる、絶縁体。

2 0 . 前記熱処理は 1 0 0 °C 以上、4 0 0 °C 以下の温度で、0 . 0 1 秒以上且つ 3 0 分以内で行われたものである、請求項 1 9 記載の絶縁体。

2 1 . 前記熱処理は不活性雰囲気下で行われたものである、請求項 1 9 記載の絶縁体。

2 2 . 前記熱処理は  $1 0^{-2}$  T o r r 以上の減圧下で行われたものである、請求項 1 9 記載の絶縁体。

2 3 . 前記絶縁ユニット層の全ての層が有機材料を含む請求項 1 9 記載の絶縁体。

2 4 . 前記絶縁ユニット層の全ての層が有機材料を含み、且つ該ユニット層の少なくとも 1 層はさらに無機材料を含む、請求項 1 9 記載の絶縁体。

2 5 . 前記有機材料がポリイミド樹脂である、請求項 2 3 記載の絶縁体。

26. 前記絶縁ユニット層の少なくとも一層が線熱膨張率 30 ppm以下の低膨張性ポリイミドである、請求項 19 記載の絶縁体。

27. 前記ウェットプロセスによってエッチング可能な、一層以上の絶縁ユニット層を積層した絶縁体が、接着性ポリイミドー線熱膨張率 30 ppm以下の低膨張性ポリイミドー接着性ポリイミドからなる層構成である、請求項 19 記載の絶縁体。

28. 前記ウェットエッチングが pH 7.0 を超えるエッチング液で行われたものである、請求項 19 記載の絶縁体。

29. 前記絶縁体が、第 1 無機物層ー絶縁層ー第 2 無機物層、又は、無機物層ー絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として存在するものであり、該無機物層の少なくとも一部が除去されて絶縁層が露出している、請求項 19 記載の絶縁体。

30. 前記無機物層の全てが銅又は銅に表面処理を施した物質である、請求項 29 記載の絶縁体。

31. 前記無機物層の全てが合金銅又は合金銅に表面処理を施した物質である、請求項 29 記載の絶縁体。

32. 前記無機物層の全てがステンレス又はステンレスに表面処理を施した物質である、請求項 29 記載の絶縁体。

33. 前記無機物層のうち一層がステンレス又はステンレスに表面処理を施した物質であり、その他の層が銅又は、銅に表面処理を施した物質である、請求項 29 記載の絶縁体。

34. 前記無機物層のうち一層がステンレス又はステンレスに表面処理を施した物質であり、その他の層が合金銅又は合金銅に表面処理を施した物質である、請求項 29 記載の絶縁体。

35. 請求項 19 乃至 34 の何れか 1 項記載の絶縁体が絶縁層として適用されてなる、電子回路部品。

36. 請求項 19 乃至 34 の何れか 1 項記載の絶縁体が絶縁層として適用されてなる、ハードディスクドライブ用サスペンション。

37. ウェットプロセスによってエッチング可能な、一層以上の絶縁ユニッ

ト層を積層した絶縁体が、ウェットエッチングされた後に脱水触媒により処理されてなる、絶縁体。

38. 前記脱水触媒は、酸無水物、又は酸無水物を溶媒で希釈したものである、請求項37記載の絶縁体。

39. 前記脱水触媒は、カルボジイミド又はカルボジイミドを溶媒で希釈したものである、請求項37記載の絶縁体。

40. 前記脱水触媒は、無水酢酸、テトラフルオロ無水酢酸、ジシクロヘキシルカルボジイミド、カルボジイミド樹脂、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン、濃硫酸、塩化ホスホリル、3塩化リンから選ばれた化合物、又は該化合物を溶媒で希釈したものである、請求項37記載の絶縁体。

41. 前記脱水触媒は、さらに、反応促進剤として3級アミン及び／又はピリジンが添加されたものである、請求項38記載の絶縁体。

42. 前記3級アミンがトリエチルアミンである、請求項41記載の絶縁体。

43. 前記絶縁ユニット層の全ての層が有機材料を含む、請求項37記載の絶縁体。

44. 前記絶縁ユニット層の全ての層が有機材料を含み、且つ該ユニット層の少なくとも1層はさらに無機材料を含む、請求項37記載の絶縁体。

45. 前記有機材料がポリイミド樹脂である、請求項43記載の絶縁体。

46. 前記絶縁ユニット層の少なくとも一層が線熱膨張率30ppm以下の低膨張性ポリイミドである、請求項37記載の絶縁体。

47. 前記ウェットプロセスによってエッチング可能な、一層以上の絶縁ユニット層を積層した絶縁体が、接着性ポリイミド-線熱膨張率30ppm以下の低膨張性ポリイミド-接着性ポリイミドからなる層構成である、請求項37記載の絶縁体。

48. 前記ウェットエッチングがpH7.0を超えるエッチング液で行われたものである、請求項37記載の絶縁体。

49. 前記絶縁体が、第1無機物層-絶縁層-第2無機物層、又は、無機物層-絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として存在するものであり、該無機物層の少なくとも一部が除去されて絶縁層が露出している、請求項37記載の絶縁体。



60. 請求項57記載の電子部品の製造方法において、前記ドライフィルムレジストが水溶液により現像され、水溶液で剥離することが可能である、電子部品の製造方法。

61. 前記水溶液が塩基性水溶液である、請求項60記載の電子部品の製造方法。

62. 請求項57記載の電子部品の製造方法において、前記ウェットエッチングにより絶縁層のパターニングを行う方法は、導電性無機物層のパターニングが行われた積層体に対してドライフィルムレジストを減圧下でラミネートし、得られたドライフィルムレジストのラミネート体に対してウェットエッチングすることを含む、電子部品の製造方法。

63. 請求項61の電子部品の製造方法において、前記ドライフィルムレジストのラミネート体にウェットエッチングする方法は、ドライフィルムレジストのラミネート体に露光、現像してパターニングした後、絶縁層のエッチャントに対するドライフィルムレジストの耐性を向上させる処理として、紫外線照射処理、加熱処理、及び紫外線照射処理と加熱処理の組合せから選ばれた処理を行うことを含む、電子部品の製造方法。

64. 請求項57の電子部品の製造方法において、原料とする積層体の絶縁層の厚さが、 $3\mu\text{m}$ から $500\mu\text{m}$ であることを特徴とする電子部品の製造方法。

65. 請求項57記載の電子部品の製造方法において、前記ドライフィルムレジストの厚さが、原料とする積層体の1層の導電性無機物層の厚さの1.1～5倍である、電子部品の製造方法。

66. 請求項57記載の電子部品の製造方法において、前記絶縁層のウェットエッチングに要する時間が10秒以上30分以内である、電子部品の製造方法。

67. 請求項57記載の電子部品の製造方法において、前記絶縁層のウェットエッチング時の温度が $10^{\circ}\text{C}$ 以上 $120^{\circ}\text{C}$ 以下である、電子部品の製造方法。

68. 前記絶縁層における単層構造又は2層以上の絶縁ユニット層の全てが有機物である、請求項57記載の電子部品の製造方法。

69. 前記絶縁層における単層構造又は2層以上の絶縁ユニット層のうち少なくとも1層がポリイミド樹脂である、請求項57記載の電子部品の製造方法。

70. 前記絶縁層における単層構造又は2層以上の絶縁ユニット層のうち少なくとも1層が無機物である、請求項57記載の電子部品の製造方法。

71. 前記絶縁層における単層構造又は2層以上の絶縁ユニット層のうち少なくとも1層が有機物と無機物の複合体である、請求項57記載の電子部品の製造方法。

72. 前記絶縁層における単層構造又は2層以上の絶縁ユニット層の全てがポリイミド樹脂である、請求項57記載の電子部品の製造方法。

73. 前記絶縁層における単層構造又は2層以上の絶縁ユニット層のうち少なくとも1層が線熱膨張率30ppm以下の低膨張性ポリイミドである、請求項57記載の電子部品の製造方法。

74. 前記絶縁層が接着性ポリイミドー低膨張性ポリイミドー接着性ポリイミドからなる層構成である、請求項73記載の電子部品の製造方法。

75. 前記接着性ポリイミドー低膨張性ポリイミドー接着性ポリイミドからなる層構成の絶縁層において、2つの接着性ポリイミドは互いに異なる組成のポリイミドである、請求項74記載の電子部品の製造方法。

76. 前記絶縁層のエッチングに用いられるエッチング液のpHが、9より大きい、請求項57記載の電子部品の製造方法。

77. 前記積層体における1層又は2層の導電性無機物層は、全ての層が銅、又は銅に表面処理を施した物質である、請求項57記載の電子部品の製造方法。

78. 前記積層体における1層又は2層の導電性無機物層は、全ての層が銅合金、又は銅合金に表面処理を施した物質である、請求項57記載の電子部品の製造方法。

79. 前記積層体における1層又は2層の導電性無機物層は、全ての層がステンレス、又はステンレスに表面処理を施した物質である、請求項57記載の電子部品の製造方法。

80. 前記積層体における2層の導電性無機物層は、1層がステンレス、又はステンレスに表面処理を施した物質であり、その他の層が銅合金、又は銅合金に表面処理を施した物質である、請求項57記載の電子部品の製造方法。

81. 前記積層体における2層の導電性無機物層は、1層がステンレス、又

はステンレスに表面処理を施した物質であり、その他の層が銅または、銅に表面処理を施した物質である、請求項 5 7 記載の電子部品の製造方法。

8 2. 請求項 5 7 乃至 8 1 の何れか 1 項記載の電子部品の製造方法により作製された電子部品。

8 3. 請求項 5 7 乃至 8 1 の何れか 1 項記載の電子部品の製造方法により作製されたハードディスクドライブ用サスペンション。

8 4. 導電性無機物層－絶縁層－導電性無機物層からなる積層体、又は導電性無機物層－絶縁層からなる積層体にドライフィルムをラミネートしてウェットエッチングにより電子部品の製造する方法であって、

該積層体の絶縁層はウェットエッチングによってパターン形成が可能であり、該絶縁層は 1 層以上であり、

適用するドライフィルムの厚さが該積層体における 1 層の導電性無機物層の厚さの 1. 1 倍以上であり、かつ、

7 0℃に保たれたエッチング液に被エッチング物が浸漬されたとき、ドライフィルムレジストパターンの保持時間が 1 分以上であることを含む、電子部品の製造方法。

8 5. 前記ドライフィルムレジストの表面の少なくとも片面に、微細な凹凸が形成されている、請求項 8 4 記載の電子部品の製造方法。

8 6. 前記微細な凹凸は、エンボス加工によって設けられてなる、請求項 8 5 記載の電子部品の製造方法。

8 7. 前記ドライフィルムレジストは、アルカリ水溶液により現像可能であり、且つアルカリ水溶液で剥離することが可能である、請求項 8 4 記載の電子部品の製造方法。

8 8. 請求項 8 4 記載の電子部品の製造方法において、前記積層体の絶縁層をウェットエッチングする際の温度が 1 0℃以上 1 2 0℃以下である、電子部品の製造方法。

8 9. 請求項 8 4 記載の電子部品の製造方法において、前記積層体の絶縁層をウェットエッチングする際に用いるエッチング液の pH が 8 より大きい、電子部品の製造方法。

100. 前記積層体における1層又は2層の導電性無機物層は、全ての層がステンレス、又はステンレスに表面処理を施した物質である、請求項84記載の



電子部品の製造方法。

101. 前記積層体における2層の導電性無機物層は、1層がステンレス、又はステンレスに表面処理を施した物質であり、その他の層が銅合金、又は銅合金に表面処理を施した物質である、請求項84記載の電子部品の製造方法。

102. 前記積層体における2層の導電性無機物層は、1層がステンレス、又はステンレスに表面処理を施した物質であり、その他の層が銅または、銅に表面処理を施した物質である、請求項84記載の電子部品の製造方法。

103. 請求項84乃至102の何れか1項記載の電子部品の製造方法により作製された、電子部品。

104. 請求項84乃至102の何れか1項記載の電子部品の製造方法により作製された、ハードディスクドライブ用サスペンション。

要 約 書

本発明は、使用時に発塵が抑制された積層体における絶縁層としての絶縁体、さらに具体的には、該絶縁体が適用された電子回路部品、特に、ワイヤレスサスペンションを提供するものであり、ウェットプロセスによってエッチング可能な一層以上の絶縁ユニット層を積層した絶縁体が、ウェットエッチングされた後にプラズマ処理されて得られた絶縁体からなる。該絶縁体は、第1無機物層－絶縁層－第2無機物層、又は、無機物層－絶縁層からなる層構成の積層体の絶縁層として主として存在するものであり、該無機物層の少なくとも一部が除去されて絶縁層が露出している。